

T H E S E

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-Sciences

(mention Sciences Appliquées)

par

Jacques SAMANOS

Ingénieur E.S.C.I.L.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES BOROHYDRURES DE LITHIUM ET

D'ALUMINIUM ASSOCIES AUX HYDRAZINES

Soutenue le 23 avril 1971 devant la Commission d'examen :

MM. S.J. TEICHNER

Président

C. EYRAUD

J. BOUSQUET

Examinateurs

P. HAGENMULLER

R. DUFFET

T H E S E

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-Sciences

(mention Sciences Appliquées)

par

Jacques SAMANOS

Ingénieur E.S.C.I.L.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES BOROHYDRURES DE LITHIUM ET

D'ALUMINIUM ASSOCIES AUX HYDRAZINES

Soutenue le 23 avril 1971 devant la Commission d'examen :

MM. S.J. TEICHNER

Président

C. EYRAUD

J. BOUSQUET

Examineurs

P. HAGENMULLER

R. DUFFET



UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M. R. TOURAINÉ, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche

M. le Professeur D. GERMAIN

U.E.R. médicale Alexis-Carrel

M. R. TOURAINÉ, Maître de Conférences agrégé

U.E.R. Médicale LYON-Nord

M. le Professeur A. BERTOYE

U.E.R. médicale LYON Sud-Ouest

M. le Professeur L. TOLOT

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques

M.M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé

U.E.R. des Techniques de Réadaptation

M. le Professeur P. MOUNIER-KÜHN

U.E.R. de Biologie humaine

M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé

Institut Régional d'Education Physique et Sportive

M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.

U.E.R de Mathématiques

M. le Doyen J. BRACONNIER

U.E.R. de Physique

M. le Professeur M. DUFAY

U.E.R. de Chimie et Biochimie

M. le Professeur D. GAUTHERON

U.E.R. des Sciences de la Nature

M. le Professeur L. DAVID

U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie

M. le Professeur J. CHANEL

U.E.R. de Physique Nucléaire

M. le Professeur A. SARAZIN

Institut Universitaire de Technologie I

M. le Professeur L. FEUVRAIS

Institut Universitaire de Technologie II

M. J. GALLET

Observatoire

M. le Professeur J. H. BIGAY

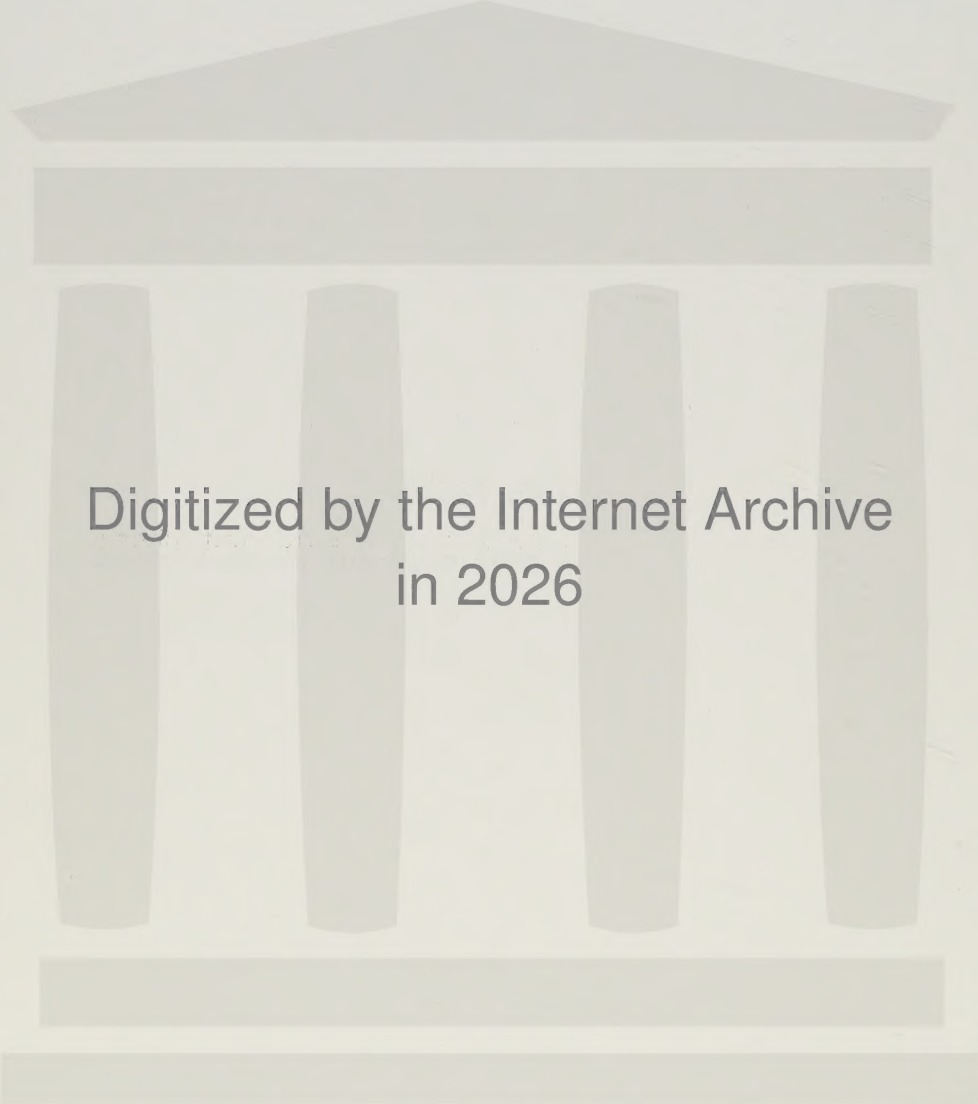
Secrétaire Général : M. N...

A Monsieur S.J. TEICHNER
Professeur à l'Université Claude Bernard, Lyon

En témoignage de mon profond respect

A ma Femme

A tous ceux qui me sont chers



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552617_0063

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Thermodynamique et Cinétique Chimiques Appliquées de l'Université Claude Bernard de Lyon sous la direction de Monsieur le Professeur TEICHNER.

Il m'est agréable de lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour l'aide bienveillante et les encouragements qu'il a su me prodiguer tout au long de mes recherches.

Je suis très reconnaissant à Monsieur HAGENMULLER, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux de l'honneur qu'il me fait en acceptant de faire partie de mon Jury.

Je remercie vivement les Professeurs C. EYRAUD et J. BOUSQUET ainsi que le Colonel DUFFET, Directeur de la Division Chimie Avancée à la Direction des Recherches et Moyens d'Essais, qui ont bien voulu juger ce travail.

Enfin, je tiens à assurer de mon amitié tous les membres du Laboratoire et à exprimer mes remerciements à mes camarades J.C. FAUROUX, J.P. GALLET, J. JAROSZ et F. LEVET pour leur efficace collaboration, ainsi qu'à Mademoiselle N. CAILLOL pour la réalisation dactylographiée de cette thèse.

INTRODUCTION

L'utilisation possible des composés hydrogénés du bore, comme combustibles dans la propulsion chimique (1) a conduit à développer, depuis 1950, de nombreuses recherches sur ces produits.

En effet, dans ce domaine, il est intéressant de disposer de composés conduisant par réaction à une grande libération d'énergie. Plus l'élévation de température est importante, meilleurs sont les performances du propergol. La vitesse d'éjection des gaz, l'impulsion spécifique et la poussée augmentent. Toutefois, il faut éviter d'atteindre des températures excessives qui provoquent, selon un processus endothermique, la dissociation des molécules formées en atomes ou radicaux libres.

L'enthalpie d'oxydation du bore étant très supérieure à celle du carbone (102 Kcal par atome d'oxygène, au lieu de 47 Kcal) ces composés présentent un grand intérêt. Parmi eux, sont utilisables à l'état liquide, le diborane ($P_E -92^\circ\text{C}$), le pentaborane B_5H_9 ($P_E 48^\circ\text{C}$) et le borohydrure $Al(BH_4)_3$ ($P_E 44,5^\circ$). Ce dernier paraît, en outre, particulièrement indiqué à cause de la présence d'aluminium qui favorise, tout comme d'autres éléments tels que le béryllium et le lithium, l'obtention de températures élevées.

De plus, en propulsion chimique, la libération d'énergie ne provient pas toujours d'une combustion mais peut être également provoquée, par exemple, par la décomposition exothermique du propergol. Dans ce cas également, les recherches ont été effectuées, ces dernières années, sur les hydrures de bore associés à d'autres combustibles. C'est ainsi qu'ont été proposées, l'hydrazine monoborane $BH_3 \cdot N_2H_4$ et l'hydrazine diborane $B_2H_6 \cdot N_2H_4$ dont les impulsions spécifiques sont respectivement de 256 et 286 sec.

L'objet de ce travail est d'étudier la possibilité de stabiliser partiellement les borohydrures de lithium $LiBH_4$ et d'aluminium $Al(BH_4)_3$, (ce dernier est en effet très réactif et s'enflamme spontanément en présence de traces d'humidité) tout en conservant à ces produits leurs propriétés énergétiques. Pour cela

les recherches ont été orientées sur la préparation de composés d'addition avec des molécules azotées telles que l'hydrazine et la diméthylhydrazine asymétrique (D.M.H.A.) toutes deux déjà utilisées dans la propulsion chimique.

CHAPITRE I

TRAVAUX ANTERIEURS

Lors de la première synthèse du borohydruure d'aluminium par H.I. SCHLESINGER et BURG en 1939, ce composé apparut aux auteurs comme étant un hydruure mixte d'aluminium et de bore. Ils en précisèrent plus tard la nature saline et préparèrent ainsi d'autres dérivés de l'acide non isolable H (BH₄).

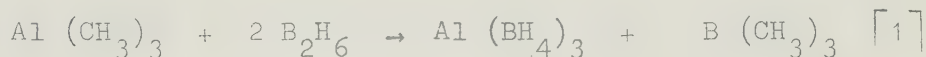
A cause du caractère assez particulier de la chimie des borohydruures, nous résumerons dans ce chapitre quelques données relatives à ces composés et rappellerons dans une deuxième partie les propriétés principales des hydrazines utilisées au cours de ce travail.

I.1. BOROHYDRURES

I.1.1. Généralités

I.1.1.1. Préparations

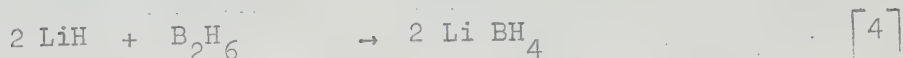
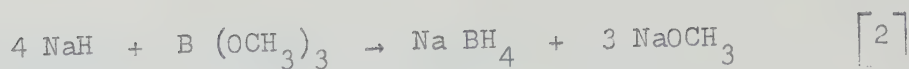
La méthode de préparation utilisée par H.I. SCHLESINGER et Coll. (3) lors de la découverte du borohydruure d'aluminium faisait appel à l'action du diborane sur le triméthylaluminium.



Généralisant ce procédé, consistant à faire réagir un organométallique sur le diborane, H.I. SCHLESINGER (4) isola ensuite les borohydruures de beryllium, de lithium et de diméthyl-gallium.

Depuis, de nombreuses voies d'obtention des borohydruures ont été prospectées parmi lesquelles ne seront citées que les plus courantes.

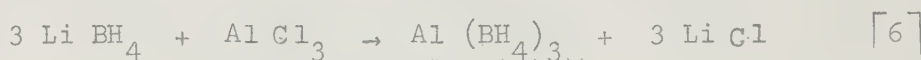
Dans un grand nombre de cas, l'hydruure métallique sert de matière première. La source de bore est alors soit un borate de type B (OR)₃ (5-11) (où R = -CH₃ ou -C₂H₅), soit un halogénure (12,13), soit l'oxyde borique (14) soit enfin le diborane (4,15-17).



Il est également possible de partir de l'alcoolate métallique qui par action sur le diborane donne lieu à la formation du borate et du borohydrure correspondants (18).



Enfin le procédé le plus couramment utilisé pour préparer en laboratoire les borohydrures non commerciaux, consiste à effectuer le déplacement d'un halogénure métallique par l'ion BH_4^- (19,20).



I.1.1.2. Propriétés

La famille constituée par les borohydrures métalliques comprend toute une gamme de représentants dans lesquels les liaisons entre les atomes de bore et le métal peuvent soit être de nature ionique, c'est le cas des borohydrures alcalins, soit, au contraire, évoluer vers un type essentiellement covalent comme dans $\text{Al} (\text{BH}_4)_3$ (Figure 1). Pour ce dernier composé, l'aluminium est relié aux trois atomes de bore par des ponts hydrogène.

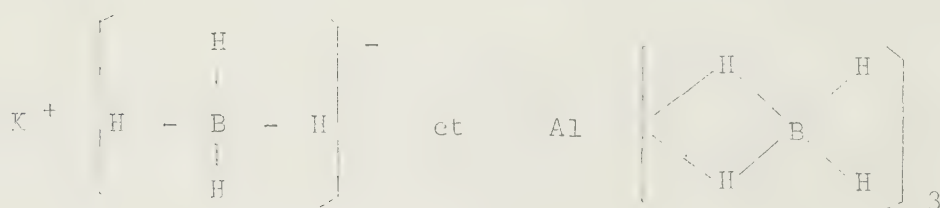


Figure 1

Parallèlement, les propriétés physiques et chimiques subissent des variations dont le Tableau I ci-après donne un aperçu.

TABLEAU I

	Borohydrure de Potassium $K B H_4$	Borohydrure d' Aluminium $Al (BH_4)_3$
Structure	ionique	essentiellement covalente
Point de fusion	500°C	- 64,5°C
Point d'ébullition		51,5°C
Solubilité	soluble dans les solvants polaires	soluble dans les solvants non polaires
Action sur l'air et l'eau	lente	violente

Afin de préciser ces données, il sera cité, dans ce paragraphe, quelques propriétés essentielles des borohydrures en insistant particulièrement sur les différences existant entre les composés alcalins du type $M^+ BH_4^-$ (où $M = Li, Na$ ou K) et $Al (BH_4)_3$ covalent. Pour une bibliographie plus générale il est conseillé de consulter les ouvrages de D.E. STOCK (21) et W.N. LIPSCOMB (22).

a) Stabilité et oxydabilité

En atmosphère inerte, les borohydrures alcalins commencent à se décomposer, avec perte d'hydrogène, à des températures élevées (275°C pour $Li BH_4$ et 584°C pour $K BH_4$). Par contre cette dégradation est détectable dès la température ambiante pour $Al (BH_4)_3$ et est très importante vers 150°C.

En présence d'air sec, alors que le borohydrure d'aluminium s'enflamme spontanément à 25°C, l'analyse par thermogravimétrie (23) de $Na BH_4$ et $K BH_4$ montre que l'oxydation de ces composés, mise en évidence par l'apparition d'un gain de poids, ne commence respectivement qu'à 294°C et 356°C.

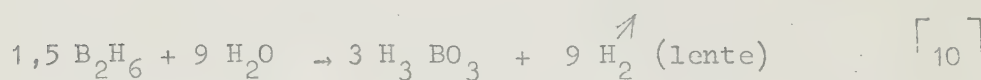
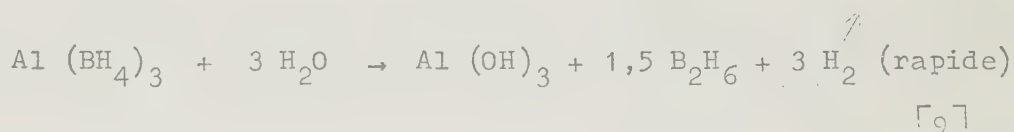
b) Hydrolyse

L'action de l'eau sur les borohydrures métalliques donne lieu au départ d'hydrogène gazeux suivant le schéma réactionnel [8] ci-après :

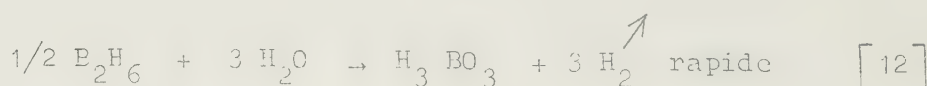
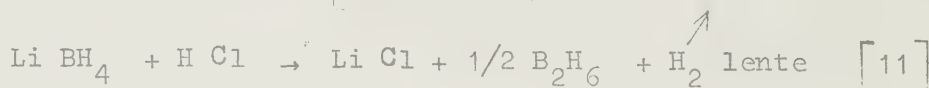


Cette propriété a été utilisée pendant la dernière guerre mondiale pour le gonflement des ballons sondes ou des ballonnets signaux.

Si pour K BH_4 , la réaction ne devient appréciable qu'à 100°C , elle débute par contre rapidement dès la température ambiante dans le cas de Li BH_4 , moins ionique et est explosive pour le composé essentiellement covalent $\text{Al (BH}_4)_3$. En contrôlant cette dernière hydrolyse, il a été possible de mettre en évidence (24) deux étapes dans la réaction :



En ce qui concerne le borohydrure de lithium, l'étude du mécanisme réactionnel a été faite, en milieu acide (14,15) par la mesure de la vitesse d'évolution d'hydrogène. Le processus est schématisé par les équations [11] et [12] ci-après :



c) Action sur les sels métalliques

Comme il a déjà été mentionné dans le paragraphe réservé à la préparation des borohydrures, les sels métalliques peuvent être déplacés par l'ion BH_4^- et former ainsi l'hydruure de bore correspondant, à la condition toutefois que ce dernier précipite ou au

contraire soit volatil. Le choix du solvant réactionnel est donc très important. De plus, ce procédé de préparation n'est pas applicable aux ions métalliques situés à des niveaux d'oxydation susceptibles d'être abaissés en présence d'un réducteur. C'est le cas par exemple de Ce^{++++} qui par action d'une solution aqueuse de $Na BH_4$ passe à l'état de Ce^{+++} .

d) Action sur les groupes fonctionnels organiques

Parmi les applications des borohydrures, l'une des principales est la réduction des substances organiques et particulièrement des stéroïdes. Dans ce cadre également, plus le caractère covalent du borohydrure augmente plus sa réactivité croît. Ainsi, $K BH_4$ réduit rapidement les aldéhydes, les cétones et les peroxydes, mais n'a aucune action sur les autres groupements fonctionnels. Cette sélectivité confère à ce composé un intérêt particulier dans de nombreuses synthèses. Le borohydrure d'aluminium, plus réducteur, est capable de réagir en plus sur les doubles liaisons. Ainsi l'évolution des structures a été étudiée et les conditions expérimentales permettant de donner des pouvoirs réducteurs variés ont été recherchés par BROWN et coll. (26). De nombreux ouvrages ont de plus été publiés montrant l'intérêt des hydrures de bore en chimie organique (27 - 31). Le tableau II ci-après en donne un bref résumé.

TABLEAU II

Agent réducteur

	$Na BH_4$	$Li Br +$ $Na BH_4 (→$ $Li BH_4)$	$Na BH_4 + Al Cl_3$ $(→ Al (BH_4)_3)$	Produit obtenu
Acide	-	-	++	Alcool
Chlorure d'acide	++	++	++	Alcool
Anhydride			++	Alcool
Disulfure			++	Mercaptan
Epoxyde	++		++	Alcool
Ester	-	+	++	Alcool

TABLEAU II (suite)

	Na BH ₄	Li Br + Na BH ₄ (→ Li BH ₄)	Na BH ₄ + Al Cl ₃ (→ Al(BH ₄) ₃)	Produit obtenu
Cétone	++	++	++	Alcool
Nitrile	-		++	Amine primaire
Oléfine			++	Trialkoylborane

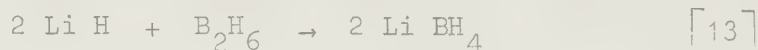
- ++ => réaction rapide entre 25°C et 75°C
+ => vitesse modérée entre 25°C et 75°C
- => réaction très lente entre 25°C et 75°C ou pas de réaction.

I.1.2. Monographies

I.1.2.1. Borohydrure de lithium

Le borohydrure de lithium est aujourd'hui un produit commercial se présentant sous la forme d'un solide blanc (P_F 282°C) de densité 0,66 g/cm³ dont le caractère déliquescent nécessite sa manipulation à l'abri de l'air.

Il peut être préparé avec de bons rendements par action du diborane sur l'hydruure de lithium dans l'éther à une température optimale de - 50°C (32,33) ou par double décomposition dans l'isopropylamine entre le borohydrure de sodium et le chlorure de lithium



Essentiellement ionique, Li BH₄ possède une structure cristalline de type orthorhombique évoluant à une température voisine de 110°C vers une structure du type Na Cl. La disposition tétraédrique des hydrogènes autour de l'atome de bore fait que chaque atome de lithium est entouré de quatre atomes d'hydrogène formant un tétraèdre

irrégulier et appartenant chacun à un groupement borohydrure différent.

Sa chaleur de formation calculée par DAVIS et Coll. (34) à partir de la chaleur dégagée lors de l'hydrolyse par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique est de - 44,15 Kcal/mole. Sa capacité calorifique (35) est, à 25°C, égale 19,73 cal deg⁻¹ mole⁻¹.

Solubilité et composés d'addition

Le borohydrure de lithium, ionique, est soluble dans les solvants polaires ainsi que le montre le tableau III ci-dessous.

TABEAU III

Solvant	P _E du solvant	Température	Solubilité en g. pour 100 g.
Diéthylether	34°C	20°C 39°C	< 3 28
Tétrahydrofurame	65°C	-23°C +35°C	15,5 24,3
Hydrazine	113,5°C	ambiante	15,6
Ammoniac	-33,3°C	ambiante	48
Isopropylamine	34	25°C	3 à 4
Benzène	80		Insoluble

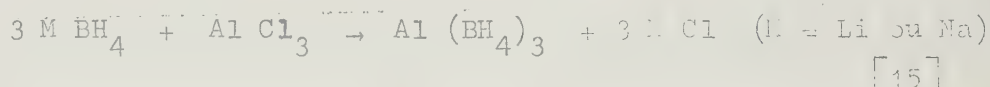
D'autre part, Li BH₄ donne lieu à la formation de composés d'addition avec les éthers, les amines et autres bases azotées telles que l'ammoniac (36-42). Avec le diéthylether il forme l'hémi- et le monoéthérate à partir desquels il peut être régénéré par traitement sous vide à température ambiante. Par ailleurs il est fait mention dans la littérature de l'existence d'un monohydrazinate Li BH₄ · N₂H₄ solide, dont la fusion s'accompagne d'une décomposition partielle vers 160°C (29). Cependant, aucune propriété de ce composé ni son mode d'obtention ne sont rapportés. Enfin un brevet (43) datant de mars 1968 indique la préparation sans solvant ou dans un éther cyclique de composés répondant à la formule Li BH₄ [N₂H₄(BH₃)_x]₂ (où x = 0 ou 1). Cette publication a paru alors que nos recherches

venaient d'aboutir à la mise au point d'une méthode de préparation dans l'ether éthylique de $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$ (44) alors inconnu.

I.1.2.2. Borohydrure d'aluminium

Le borohydrure d'aluminium $\text{Al (BH}_4)_3$ liquide à température ordinaire ($P_F - 64,5^\circ\text{C}$, $P_E 44,5^\circ\text{C}$) est instable et explose spontanément à l'air. En atmosphère inerte (N_2) sa décomposition, lente à 25°C , devient importante vers 150°C . De densité à 20°C égale à 0,544 il possède d'autre part une forte tension de vapeur dès 0°C (119 torr).

Isolé pour la première fois par H.I. SCHLESINGER et Coll. (3) au terme de l'action du diborane sur le triméthylaluminium; le borohydrure d'aluminium est maintenant préparé le plus souvent par double décomposition entre le borohydrure de lithium ou de sodium et le chlorure d'aluminium selon l'équation [15]



Effectuée, en phase solide, sous pression réduite et à température élevée (100°C), cette réaction est difficilement contrôlable et de ce fait dangereuse car elle s'emballe facilement (19,20). L'adjonction d'une huile minérale blanche à point d'ébullition élevé jouant le rôle de tampon thermique (45-48), apporte une première amélioration.

Enfin, la préparation en milieu solvant, mise au point par J.C. FAUROUX et S.J. TEICHNER (49,50) permet d'obtenir sans danger et avec un rendement élevé le borohydrure d'aluminium. La réaction entre Li BH_4 et Al Cl_3 est effectuée au sein du benzène, dans lequel le chlorure d'aluminium est légèrement soluble et à une température voisine de 80°C sous atmosphère inerte (N_2). Au fur et à mesure de sa formation, le borohydrure d'aluminium est distillé et recueilli dans un piège refroidi à -78°C , température à laquelle ce composé ne subit aucune dégradation.

La structure de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ a été établie par BAUER (51) à partir des données de diffraction électronique. L'atome d'aluminium est dans le plan déterminé par les trois atomes de bore, eux mêmes situés près du centre de bipyramides trigonales formées par les quatres atomes d'hydrogène de chaque groupement borohydrure et l'atome central d'aluminium. Les angles B-Al-B sont de 120° .

D'autre part la forte absorption observée dans les spectres Infra-Rouge et Raman dans le domaine $1500-2000\text{ cm}^{-1}$ met en évidence la présence de liaisons hydrogène entre les atomes de bore et l'atome d'aluminium.

L'hydrolyse et la combustion de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ dégagent respectivement 196 et 989 Kcal/mole (52). Ces valeurs correspondent à une chaleur de formation voisine de $-72,1$ Kcal/mole.

Miscibilité et composés d'addition.

Le borohydrure d'aluminium est miscible à un grand nombre de solvants organiques et forme avec certains composés polaires des complexes d'addition dont la dissociation ultérieure s'accompagne d'une dégradation de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. L'étude de la structure de ce composé met en évidence l'existence d'un déficit électronique. De ce fait le borohydrure d'aluminium se comporte comme un acide de Lewis et est capable de s'adjoindre des molécules possédant des doublets électroniques libres à savoir les ethers $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, T.H.F. les amines, ou encore les dérivés organiques du phosphore, de l'arsenic ou du soufre tels que $(\text{P}(\text{CH}_3)_3)$, $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ (3,53,54). La décomposition thermique de tels composés est complexe mais conduit en général au départ de groupements BH_3 .

L'ammoniac s'additionne au borohydrure d'aluminium pour former un hexaammoniacate (55) solide dont la préparation et les propriétés ont été étudiées par J.C. FAUROUX et S.J. TEICHNER (56,57). L'existence d'un composé moins condensé en ammoniac semble plus controversée et la formule brute du solide obtenu est, selon les auteurs (3 et 58), celle du mono- ou du diammoniacate. Enfin l'obtention d'un tétrahydrazinate $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{N}_2\text{H}_4$ a été signalée dans un

rapport de la "Général Electric Compagny" (59). Ce composé serait stable sous vide pendant une heure à 100°C.

I.2. HYDRAZINE ET N-N DIMETHYLHYDRAZINE

I.2.1. Généralités

L'hydrazine ou les méthylhydrazines sont des liquides dont la température d'ébullition diminue au fur et à mesure que les groupements $-CH_3$ se substituent à l'hydrogène dans N_2H_4 . Simultanément le caractère basique de ces composés décroît.

TABLEAU IV

Hydrazine	P_E	p K a
$H_2N - NH_2$	113,5°C	8,07
$CH_3NH - NH_2$	87°C	7,87
$CH_3 - NH - NH - CH_3$	81°C	7,52
$(CH_3)_2N - NH_2$	63,9°C	7,21
$(CH_3)_2N - NH - CH_3$	60°C (730 torr)	6,56

A l'abri de l'air, ces liquides sont relativement stables et peuvent ainsi être stockés sans danger. Enfin, réducteurs, ils réagissent doucement sur le réactif de Tollens (Nitrate d'argent ammoniacal) où la liqueur de Fehling ce qui peut constituer un test qualitatif de détermination de la présence de la structure hydrazine dans des solutions inconnues.

I.2.2. Monographies

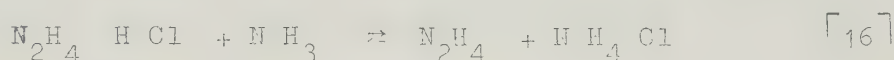
I.2.2.1. Hydrazine

L'hydrazine est un liquide incolore (P_F 1,4°C, P_E 113,5°C), de densité à 15°C égale à 1,014 et douée d'une faible odeur de poisson avarié.

L'obtention de ce composé anhydre a fait l'objet de nombreux travaux depuis 1875, date à laquelle E. FISCHER (60) réduisit par le bisulfite de sodium un composé diazonium. Trois types de procédés peuvent être retenus.

Le premier consiste à effectuer la pyrogénéation d'un sel tel que le borate d'hydrazine $(N_2H_4)_2 (B_2O_3)_6$ (61) ou le phtalylhydrazide d'hydrazine (62).

La seconde méthode fait appel à un sel d'hydrazinium $N_2H_4^+ H^- Cl^-$ ou $N_2H_4^+ H_2^- SO_4^{2-}$ (63,64). L'hydrazine est alors déplacée de ces solides par l'ammoniac liquide ou gazeux selon les conditions opératoires.

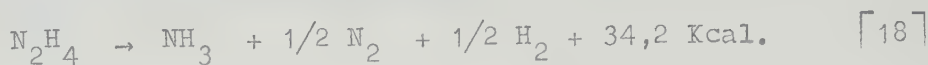


Enfin, le troisième procédé d'obtention de N_2H_4 est basé sur la deshydratation de son hydrate $N_2H_4 \cdot H_2O$ par la soude (65), l'oxyde de baryum (66) ou selon la méthode de PANNETIER et HARTOULARI (67) par la chaux vive.

La structure de l'hydrazine a été établie par GIGUERE et SCHOMAKER (68) à partir des données de diffraction électronique ($N-N = 1,47 \text{ \AA}$, $N-H = 1,04 \text{ \AA}$, $H-NH = 108^\circ$). D'autre part l'étude des spectres d'absorption I.R. et Raman (69, 70) ainsi que la mesure du moment dipolaire ont permis de montrer que les deux groupements NH_2 ne sont pas libres de tourner autour de l'axe $N-N$. Enfin la viscosité et le point d'ébullition élevés indiquent l'existence dans le liquide d'une association moléculaire prononcée.

La chaleur de formation de l'hydrazine calculée à partir de la chaleur dégagée lors de la combustion dans l'oxygène est égale à + 22,4 Kcal/mole pour N_2H_4 gazeux et + 10,2 Kcal/mole pour N_2H_4 liquide.

L'hydrazine est instable dès la température ambiante. A l'état liquide elle se décompose de façon visible au-dessus de 50°C suivant le schéma réactionnel :



Cette décomposition peut parfois dégénérer en réaction violente au contact de poudres métalliques ou sous l'effet d'une élévation de température. En présence d'air, N_2H_4 s'oxyde lentement à 25°C avec libération d'azote. Elle brûle dans l'oxygène avec une flamme bleue. Sa combustion une fois amorcée donne lieu à la décomposition continue de la partie intacte avant son inflammation fournissant ainsi le premier exemple de décomposition totale d'un combustible avant son oxydation.

Composés d'addition

De même que l'ammoniac, l'hydrazine est susceptible de conduire à la formation de composés d'addition dont le nombre est cependant limité par les propriétés réductrices de N_2H_4 .

Les recherches entreprises ces dernières années sur les combustibles solides font que de nombreux travaux ont été effectués en vue d'obtenir des hydrazinates du diborane (2,72) C'est ainsi qu'ont été isolés l'hydrazine monoborane $\text{BH}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ et l'hydrazine diborane $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$. Avec le borohydrure de sodium, il a été montré l'existence des hém-, mono-, di- et hexahydrazinates (73).

Enfin, comme il a été précédemment mentionné dans l'étude bibliographique des borohydrures de lithium et d'aluminium, l'hydrazine forme avec LiBH_4 le monohydrazinate $\text{LiBH}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ (29) et le dihydrazinate $\text{LiBH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$ (43) tandis que mise en présence de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ elle donne le tétrahydrazinate $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4 \text{N}_2\text{H}_4$ (59).

I.2.2.2. N-N diméthylhydrazine

La N-N diméthylhydrazine est un liquide fortement hygroscopique, d'odeur ammoniacale, bouillant à 63,9°C et de densité à 20°C égale à 0,791.

Maintenant commercialisé, ce composé peut être préparé par réduction d'une nitroamine $(\text{CH}_3)_2 \text{N-NO}$ (74)



ou par amination directe de la diméthylamine (75)



Au contact de l'oxygène de l'air, la diméthylhydrazine s'oxyde lentement et surtout peut donner lieu à un mélange explosif dès que la proportion d'air atteint une valeur égale à 2 % en volume. Par analogie avec l'hydrazine N_2H_4 , elle a été étudiée comme agent de propulsion de fusées car elle présente certains avantages sur cette dernière tels que point de congélation plus bas et plus grande stabilité en phase vapeur. Cependant ses propriétés énergétiques sont un peu moins puissantes que celles de N_2H_4 . Enfin son action sur le diborane conduit à l'obtention de deux composés d'additions $\text{BH}_3 \text{NH}_2 - \text{N} (\text{CH}_3)_2$ et $\text{BH}_2\text{N} (\text{CH}_3)_2$ (76,77).

CHAPITRE II

TECHNIQUES OPERATOIRES ET MATIERES PREMIERES

L'étude bibliographique, concernant les borohydrures de lithium et d'aluminium d'une part, et l'hydrazine pure ou substituée d'autre part, met en évidence l'instabilité et la très grande réactivité de ces composés vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau. Dans de nombreux cas celle-ci peut conduire à de violentes explosions. La manipulation de ces corps utilisés comme matières premières, s'avère, de ce fait très délicate et nécessite l'emploi de techniques particulières permettant d'opérer en atmosphère inerte. Il en est de même pour les produits synthétisés au cours de ce travail qui, bien que plus stables, restent pour la plupart d'entre eux oxydables ou sensibles à l'humidité. C'est pourquoi toutes les opérations mettant en jeu ces divers réactifs ont été conduites sous atmosphère d'azote exempt de vapeur d'eau et d'oxygène. Ce gaz fourni par l'AIR LIQUIDE est l'azote N 48 pur à 99,998 %.

II.1. TECHNIQUES OPERATOIRES

II.1.1. Boîte à gants

La boîte à gants utilisée, construite par la société SETARAM, est de type OMEGA, licence C.E.A. Elle est de forme parallélépipédique (1000x800x800 mm), possède un plancher en dural et cinq panneaux de plexiglas (épaisseur 8 mm). Les écarts entre la pression régnant à l'intérieur et la pression atmosphérique extérieure ne doivent pas excéder 100 mm d'eau en plus ou en moins.

Les produits sont introduits dans la boîte, sans en polluer l'atmosphère, par l'intermédiaire d'un sas à vide de forme cylindrique (diamètre 300 mm, longueur 400mm). La porte n'est ouverte qu'après pompage de l'air enfermé et remplissage à l'azote sec.

L'azote choisi comme gaz de remplissage de la boîte est maintenu dans un circuit comprenant en plus de cette dernière, une réserve de gaz et un dispositif d'arrêt de la vapeur d'eau (figure 2) constitué par deux tubes en pyrex garnis de tamis moléculaire de type 4 A°. Périodiquement cet agent desséchant est régénéré par chauffage sous vide.

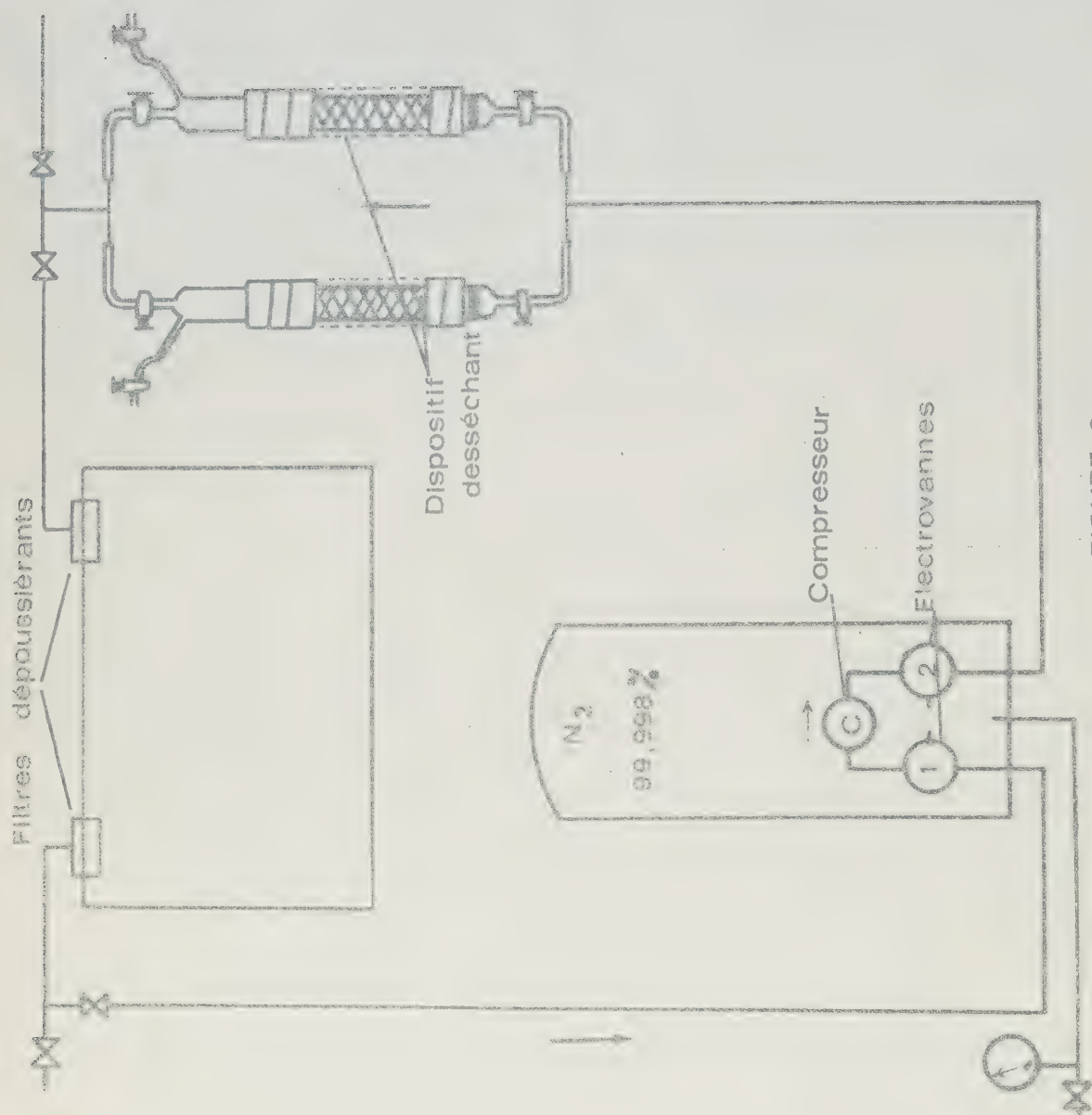


FIGURE 2
Schéma général de l'installation de la boîte
à gants

Une légère surpression (20mm d'eau) par rapport à l'atmosphère extérieure est maintenue en permanence dans la boîte à gants grâce à un manomètre différentiel actionnant, par fermeture de circuits électriques un groupe compresseur-dépresseur et des électrovannes situées dans la cloche réservoir. Un coffret de régulation permet en outre, en période de manipulation, de faire circuler l'azote tout en maintenant la pression constante.

La purge de la boîte est effectuée en gonflant à l'intérieur un ballon sonde météorologique. Celui-ci vient occuper tout le volume en chassant le gaz contenu précédemment dans la boîte à gants. Lors du dégonflage du ballon, de l'azote est envoyé dans l'espace ainsi libéré. Cette opération est répétée plusieurs fois afin d'obtenir l'atmosphère la plus pure possible. Simultanément la cloche réservoir est vidée puis ramenée à une pression d'azote voisine de 2 bars. Enfin, l'eau absorbée sur les parois intérieures des faces de plexiglas est désorbée par recyclage de l'atmosphère gazeuse sur le dispositif desséchant pendant plusieurs jours. Ces différentes opérations permettent d'obtenir un gaz ayant une teneur en eau n'excédant pas quelques dizaines de parties par million (80 à 100 p.p.m.)

II.1.2. Atmosphère confinée d'azote pur.

Afin d'éviter l'oxydation ou l'hydrolyse des composés étudiés dans le cadre de ce travail, toutes les réactions doivent être effectuées en atmosphère inerte exempte de vapeur d'eau. Pour cela il a été fait appel à un dispositif d'atmosphère confinée qui permet après balayage des appareillages par un courant d'azote sec de maintenir à l'intérieur de ceux-ci une légère surpression (20 mm de benzène), par rapport à la pression atmosphérique. Un exemple de ce dispositif est donné sur la figure 4 schématisant l'appareil utilisé lors de la préparation du borohydrure d'aluminium.

II.1.3. Bains réfrigérants

Pour la température de -78°C , il a été choisi le mélange carboglace-trichlorethylène de préférence au bain carboglace-acétone afin d'éliminer les risques d'incendies en cas d'explosions. Pour

maintenir pendant plusieurs heures des températures intermédiaires entre -78°C et 0°C , la méthode utilisée consiste à faire circuler dans un serpentin immergé dans du trichloréthylène un courant d'azote refroidi par passage dans l'air ou l'azote liquide.

II.1.4. Dispositif d'analyse thermogravimétrique

Les analyses par thermogravimétrie effectuées au cours de ce travail ont été faites à l'aide d'une balance de type Mc Bain représentée sur la figure 3. Dans cet appareil, le solide à étudier est placé dans une nacelle accrochée à un ressort en quartz (A) dont l'élongation est directement proportionnelle au poids qu'il supporte (portée du ressort 1300 mg, élongation = 0,37 mm par mg.). La mesure de la longueur du ressort est faite par visée à l'aide d'un cathétomètre gradué au 1/100ème de millimètre.

Une pression très réduite (10^{-6} torr) peut être obtenue dans l'enceinte grâce à un ensemble pompe à palettes - pompe à diffusion de mercure (B) piège à azote liquide (C). La balance proprement dite peut être isolée et maintenue en vide statique par fermeture des robinets D et E. Elle est munie d'autre part d'un dispositif d'introduction de gaz constitué par une valve de FUGASSI (F) et permettant des injections à des débits très lents. La pression dans l'enceinte peut être mesurée soit à l'aide d'une jauge pirani ($100-10^{-3}$ torr) soit à l'aide d'une jauge à ionisation à cathode chaude ($10^{-3} - 10^{-6}$ torr). Lors des mesures des tensions de dissociation des hydrazinates du borohydrure de lithium (voir chapitre IV), la pression dans la balance est mesurée par un manomètre différentiel (L). Le fluide de remplissage utilisé pour celui-ci est l'huile SISS Si 702 de densité à 20°C égale à 1,08 et de tension de vapeur très inférieure à 10^{-5} torr. La lecture est effectuée au cathétomètre qui permet alors de connaître avec une grande précision, les pressions comprises entre 15 et 10^{-2} torr.

A cause de la réactivité vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau des composés à étudier par thermogravimétrie, il a été imaginé un dispositif permettant d'introduire le solide dans la balance sans qu'à aucun moment celui-ci ne soit en contact avec l'air ambiant.

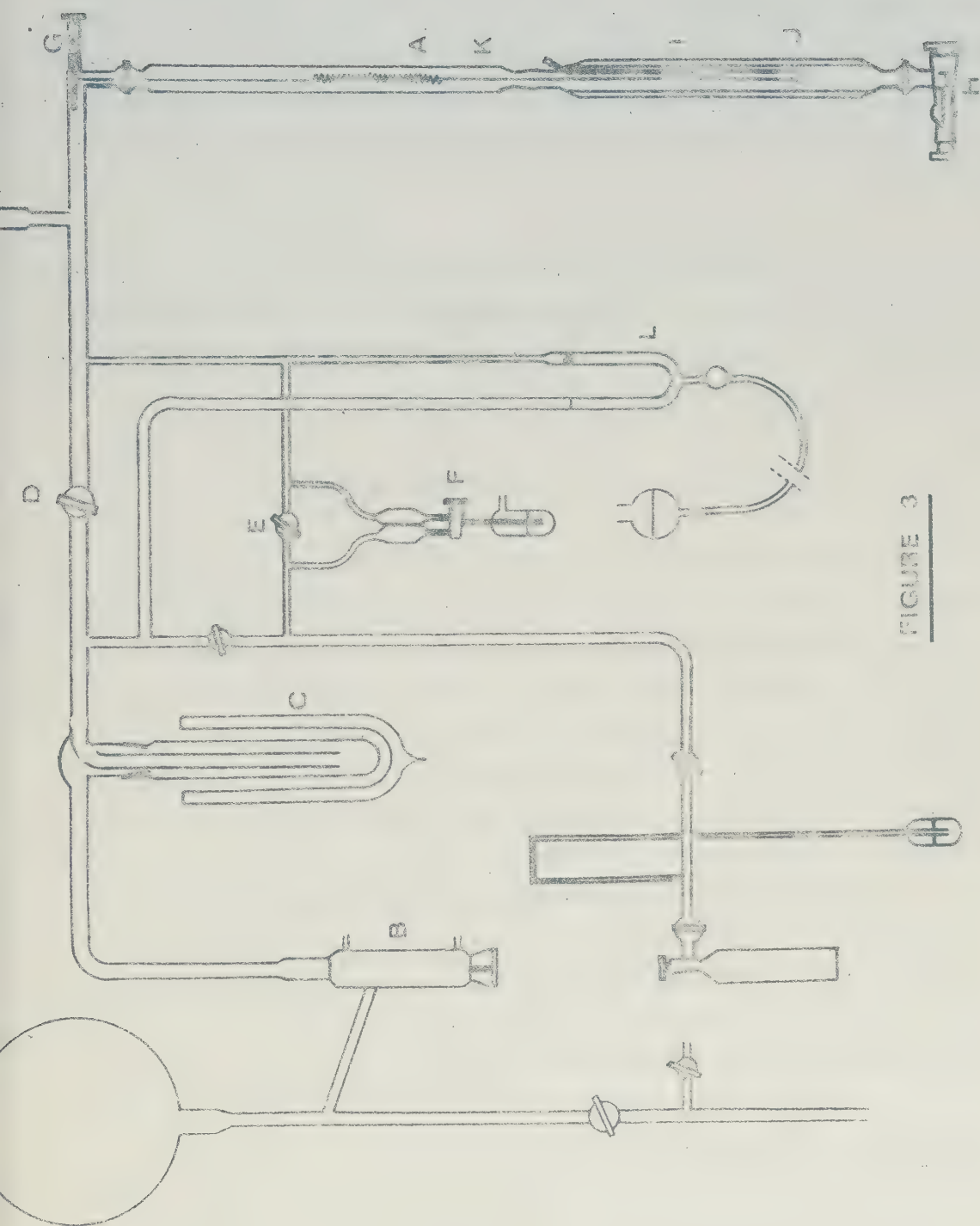


FIGURE 3

Pour cela, la hauteur du ressort A a été rendue réglable en suspendant ce dernier à un fil très fin en alliage Ni-Cr (diamètre 0,04 mm) enroulé autour d'un axe horizontal B, muni d'une clef extérieure de manœuvre. La partie inférieure de la balance est constituée d'un tube laboratoire muni d'une double enveloppe et au bout duquel vient s'adapter par l'intermédiaire d'un rodage sphérique, un robinet grand vide (H) du type G.V.25 (voie intérieure 25 mm).. Enfin, une plate forme destinée à recevoir la nacelle est placée à l'intérieur du boisseau. Soudée à un rodage fixé au fond du robinet, elle peut être maintenue horizontale quelle que soit la position de celui-ci.

La température à l'intérieur de ce dispositif est régulée par circulation dans la double enveloppe d'un liquide provenant d'un thermostat et est mesurée à l'aide du thermocouple I situé à l'intérieur de la balance à hauteur de la nacelle.

Introduction des réactifs dans la balance.

La nacelle préalablement pesée à l'aide du ressort A est remplie du produit à analyser, en boîte à gants. Elle est ensuite placée sur la plateforme intérieure du robinet H précédemment décrit. Ce dernier est fermé puis fixé à la partie inférieure de la balance prévue à cette effet. Après avoir évacué l'air contenu dans la canalisation, grâce à la pompe à palettes, de l'azote gazeux est à nouveau introduit jusqu'à la pression atmosphérique. Cette opération est répétée une deuxième fois et le robinet H est ouvert. Le ressort A est ensuite descendu jusqu'à ce que la suspension K vienne accrocher la nacelle. Enfin, le tout est remonté afin de placer la nacelle dans la partie thermostatée au niveau du thermocouple. Effectuée entièrement à l'abri de l'air, cette opération permet d'introduire le réactif dans la balance sans risque de dégradation.

Appareil de diffraction X

L'appareil utilisé est le générateur pour diffraction des rayons X à courant continu filtré Philips PW 1009. Les diagrammes de poudres DEBYE-SCHERRER ont été obtenus en utilisant la raie $K\alpha$ du

cuivre avec filtre de nickel. Les solides à étudier sont broyés et introduits dans les tubes de Lindemann en boîte à gants puis ils sont scellés. Le temps d'exposition est de 4 heures pour les hydrazinates synthétisés.

Spectrophotométrie d'absorption Infra-rouge.

Les spectres d'absorption des différents composés analysés ont été enregistrés entre 5000 et 667 cm^{-1} (2 à $15\text{ }\mu$). Il a été utilisé pour cela le spectrophotomètre BECKMANN I.R.4 linéaire en longueur d'onde à double monochromateur. Les prismes sont en chlorure de sodium.

Le bromure de potassium servant à la fabrication des pastilles et le produit MERCK "pour analyse spectrale" préalablement étuvé et conservé dans un dessiccateur à vide. Le mélange K Br - substance à analyser (environ 300 mg pour 1 mg) est broyé, homogénéisé puis placé dans la matrice en boîte à gants. Il est alors comprimé très progressivement jusqu'à 10 T/cm^2 environ. La pastille est ensuite démoulée en atmosphère d'azote et placée à l'intérieur d'une cellule étanche munie de deux fenêtres en chlorure de sodium. Cette précaution permet d'éviter que la pastille, par absorption d'eau atmosphérique ne devienne rapidement opaque aux radiations Infra-Rouge à l'intérieur du spectrophotomètre en cours d'analyse. L'absorption due à la pastille dans le faisceau de mesure, en dehors des bandes d'absorption du produit lui-même, est compensée grâce à un atténuateur réglable disposé sur le faisceau de référence.

II.2. MATIERES PREMIERES, REACTIFS ET SOLVANTS

II.2.1. Borohydrure de lithium

Le borohydrure de lithium (P M 21,73) utilisé est un produit KOCH-LOGHT se présentant sous forme de blocs blancs et conditionné en flacon de 10 g . Ces derniers sont ouverts en boîte à gants et y sont laissés en permanence afin d'éviter la détérioration du produit au contact de l'air.

Avant son utilisation le borohydrure de lithium est purifié. Pour cela il est versé par petites fractions dans de l'ether éthylique préalablement desséché sur du sodium. Après agitation pendant quelques heures à température ambiante et en atmosphère d'azote sec, la solution obtenue (solubilité de Li BH_4 à 20°C , 2 à 3 g par 100 mg d'ether), est filtrée et le borohydrure de lithium régénéré de l'éthérate formé, par traitement du filtrat sous 10^{-2} torr vers 50°C . La pureté de Li BH_4 ainsi obtenu est supérieure à 95 %.

II.2.2. Chlorure d'aluminium

Le chlorure d'aluminium Al Cl_3 (P.M. 133,34) produit MERCK est un solide jaunâtre, très déliquescent et à forte odeur d'acide chlorhydrique. Ce composé, tout comme Li BH_4 , est manipulé exclusivement à l'intérieur de la boîte à gants.

II.2.3. Borohydrure d'aluminium

Le borohydrure d'aluminium (P.M. 71,46) est un liquide très instable qui ne peut pas être stocké. De ce fait il doit être préparé avant chaque expérience. Pour cela nous avons utilisé la méthode mise au point par J.C. FAUROUX et S.J. TEICHNER (49,50). Elle consiste à faire réagir au sein du benzène, le borohydrure de lithium sur le chlorure d'aluminium sous atmosphère confinée d'azote sec. Cette réaction permet ainsi d'obtenir $\text{Al (BH}_4)_3$ avec de bons rendements et sans risque d'explosion.

Comme il est rapporté au chapitre V consacré à l'étude des hydrazinates du borohydrure d'aluminium, il est préférable, lors de la préparation de ces composés, d'effectuer la réaction entre $\text{Al (BH}_4)_3$ et N_2H_4 en milieu solvant d'une part et de connaître d'autre part les quantités respectives des réactifs mis au contact. Pour cela au fur et à mesure de sa formation, le borohydrure d'aluminium est distillé et recueilli dans le vase récepteur préalablement rempli de solvant réactionnel et muni d'un dispositif permettant d'opérer des prélèvements sur lesquels le titre de la solution obtenue est déterminé.

Appareillage

L'appareillage utilisé est représenté sur la figure 4. Il comprend le système d'obtention d'atmosphère confinée d'azote (A), le dispositif de préparation du borohydrure d'aluminium (B) le vase récepteur (C) et le vase d'hydrolyse D et enfin le barboteur d'évacuation des gaz (E).

Le montage (A) permet de réaliser dans tout l'appareil une atmosphère confinée d'azote sec. Il se compose d'un flacon A_1 , à col large de 500 ml contenant environ 200 ml de benzène et muni d'un bouchon percé de deux orifices, l'un pour la tulipe à chlorure de calcium A_2 évitant toute introduction dans le circuit gazeux d'eau atmosphérique, l'autre pour la boule à brome A_3 dont l'extrémité inférieure du tube plonge d'environ 20 mm dans le benzène. D'autre part il est adapté à cette boule à brome un tube en T dont les deux autres branches constituent l'une l'arrivée d'azote et l'autre la mise en communication avec l'appareil.

Le dispositif B est destiné à la préparation du borohydrure d'aluminium. Il comprend un ballon B_1 de 250 ml dans lequel est effectuée la réaction $AlCl_3 + 3 LiBH_4$ en milieu benzénique. L'agitation du milieu réactionnel est assurée grâce à l'agitateur magnétique B_3 qui permet également le chauffage de la solution par l'intermédiaire d'un bain d'huile B_4 .

Sur l'ouverture du ballon B_1 est adaptée une colonne Vigreux B_2 munie de deux réfrigérants à eau B_5 et B_6 disposés de façon à permettre la distillation du borohydrure d'aluminium tout en assurant le reflux total du benzène. Le thermomètre B_7 permet de contrôler la distillation.

Le vase récepteur cylindrique C est muni de 3 tubulures rodées. La première assure la jonction avec la colonne à distiller B_2 . Sur la deuxième vient s'adapter une boule à brome C_1 destinée à introduire le solvant du borohydrure d'aluminium. Enfin sur la dernière est monté un syphon C_2 relié au vase à hydrolyse D et servant à prélever l'échantillon de la solution à analyser. Le volume de liquide contenu dans le récepteur est connu grâce à un étalonnage préalable.

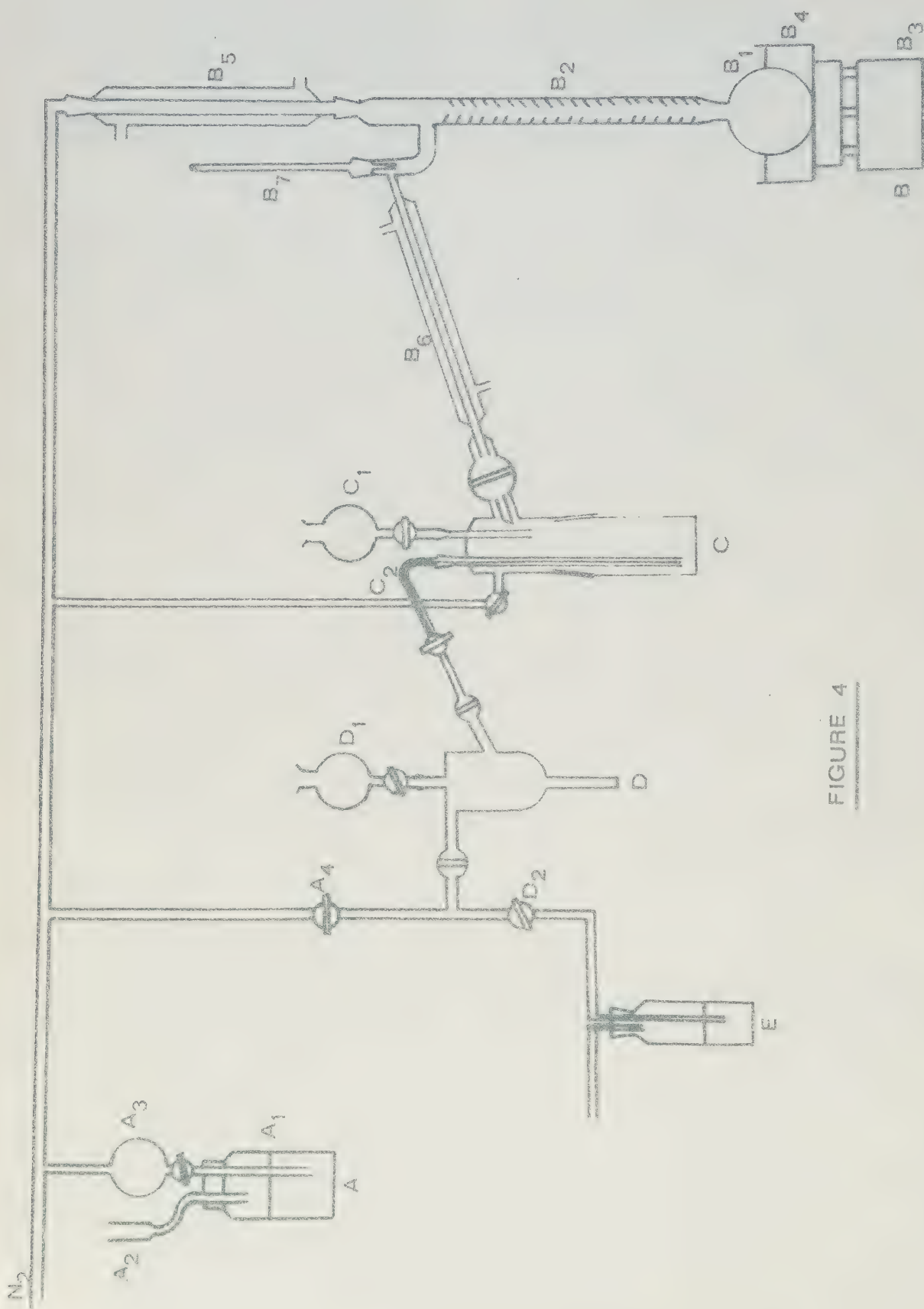


FIGURE 4

Le vase à hydrolyse D est un tube cylindrique dont la partie inférieure en forme de doigt de gants est graduée au 1/10 de cm^3 . Ce récipient est muni d'une boule à brome D_1 et de la canalisation d'évacuation de gaz vers l'atmosphère extérieure après passage intermédiaire dans un barboteur contenant du benzène.

Pour effectuer un prélèvement les robinets A_4 et D_2 sont fermés et le vase D est refroidi à l'azote liquide créant ainsi une dépression suffisante pour permettre l'écoulement de la solution contenue dans C.

Mode opératoire

Après purge de l'appareil de l'air qu'il contient et de l'eau absorbée sur les parois, par passage d'un faible courant d'azote sec pendant une nuit, le ballon réactionnel B_1 est chargé à l'intérieur de la boîte à gants. Il est ensuite mis en place sous un fort courant d'azote. Il contient 40 m moles de AlCl_3 , 120 m moles de LiBH_4 et 50 cm^3 de C_6H_6 en accord avec la stoechiométrie de l'équation [15]. Environ 100 cm^3 de solvant sont ensuite introduits dans le vase C par l'intermédiaire de la boule à brome C_1 , puis le robinet du syphon C_2 est fermé.

Distillé au fur et à mesure de sa formation, le borohydrure d'aluminium est recueilli dans C préalablement refroidi à -78°C . A la fin de cette opération le récepteur C est ramené lentement à la température ambiante et la solution est homogénéisée par agitation magnétique. Le prélèvement est ensuite effectué, puis hydrolysé par de l'eau en solution dans l'alcool éthylique et l'aluminium est dosé potentiométriquement par l'E.D.T.A. Connaissant les volumes respectifs de la solution initiale et du prélèvement, il est alors possible de calculer le nombre de moles de borohydrure distillé.

II.2.4. Hydrazine

L'hydrazine anhydre (P.M. 32) utilisée au cours de ce travail est obtenue par deshydratation de l'hydrate $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sur la chaux vive CaO selon la méthode de PANNETIER et HARTOULARI (67).

Le monohydrate $N_2H_4 \cdot H_2O$ liquide (Produit FLUKA) et un net excès de chaux vive (environ 3 fois la quantité stoechiométrique) sont mis en présence et agités pendant une heure environ. L'hydrazine ainsi déplacée est ensuite entraînée par un courant d'azote sec à $80^\circ C$ et piégée à basse température. Ce mode opératoire permet de minimiser les dangers que présente la manipulation de N_2H_4 alors obtenue avec une pureté supérieure à 99 % et des rendements élevés (entre 90 et 100 %).

II.2.5. N-N diméthylhydrazine

La N-N diméthylhydrazine anhydre (P.M. 60) est aujourd'hui un composé commercial. Le produit fourni par FLUKA a été utilisé sans purification préalable.

II.2.6. Solvants

Les solvants (isopentane, ether, benzène, heptane) intervenant dans les réactions qui mettent en oeuvre les borohydrures très sensibles aux traces d'eau doivent être rigoureusement anhydres et de ce fait distillés sur sodium métallique avant leur utilisation.

CHAPITRE III

METHODES ANALYTIQUES



L'étude des composés d'addition entre l'hydrazine ou la N-N diméthylhydrazine d'une part et les borohydrures de lithium ou d'aluminium d'autre part nécessite, en premier lieu, la mise au point de techniques analytiques permettant de déterminer la composition des produits synthétisés. Pour cela nous nous sommes efforcés de trouver une méthode simple de dosage de tous les éléments présents dans les solides obtenus à savoir l'hydrogène, le bore, le lithium ou l'aluminium et l'hydrazine ou la N-N diméthylhydrazine.

III.1. RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES

III.1.1. Analyse des borohydrures de lithium et d'aluminium.

III.1.1.1. Borohydrure de lithium

Par action du méthanol sur le borohydrure de lithium, l'hydrogène se dégage et son volume est mesuré (4,78)



La solution résultante est ensuite chauffée. L'ester méthylborique formé est distillé puis hydrolysé en acide borique H_3BO_3 . Ce dernier est alors dosé par la soude ou la baryte en présence de mannitol. Le composé Li O H est titré par l'acide chlorhydrique. Il est cependant très difficile par cette méthode d'obtenir une distillation complète du méthylborate. La teneur en bore ainsi établie est donc, en général, erronée par défaut.

III.1.1.2. Borohydrure d'aluminium

Le borohydrure d'aluminium à l'état vapeur est traité par un excès d'eau (4,78) selon l'équation :



L'hydrogène dégagé est alors recueilli au moyen d'une pompe de TOPLER et son volume est mesuré. L'hydrolysate est ensuite repris par du méthanol et le méthylborate formé est titré après distillation selon la méthode signalée dans le dosage du borohydrure de lithium.

L'aluminium est dosé, sur un second prélèvement du borohydrure d'aluminium sous forme de 8 hydroxyquinolate $Al (C_9 H_6 NO)_3$.

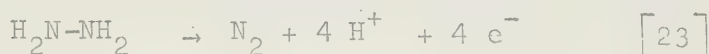
III.1.2. Dosage de l'hydrazine et de la N-N diméthylhydrazine

III.1.2.1. Hydrazine

L'hydrazine peut être dosée par des méthodes physicochimiques telles que la spectrophotométrie Infra-Rouge, la polarographie, l'ampérométrie ou encore la réfractométrie. Cependant ces procédés souvent difficiles à mettre en oeuvre ne sont utilisés que dans des cas bien particuliers. C'est pourquoi, il est préféré, en général, les dosages par voie chimique. Ceux-ci peuvent être effectués en utilisant soit les propriétés basiques, soit les propriétés réductrices, soit enfin les réactions spécifiques de l'hydrazine.

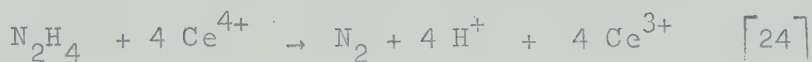
Dans le premier cas, sous réserve de prévenir l'action de l'oxygène et du gaz carbonique de l'atmosphère, il est possible de neutraliser quantitativement la première fonction basique de l'hydrazine par l'acide chlorhydrique. Cependant le choix de l'indicateur de fin de virage doit tenir compte des concentrations des solutions titrantes, déterminant le pH du point de neutralisation.

Le deuxième type de dosage de l'hydrazine est basé sur son caractère réducteur



Plusieurs oxydants peuvent être utilisés. S.R. COOPER et J.B. MORRIS (79) ajoutent à la liqueur à titrer, acidifiée au préalable, un excès d'une solution de Ce^{4+} dont la fraction non

réduite est dosée par une solution de Fe^{2+} en présence d'ortho-phenantroline



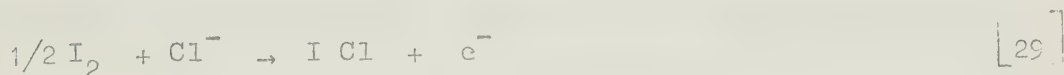
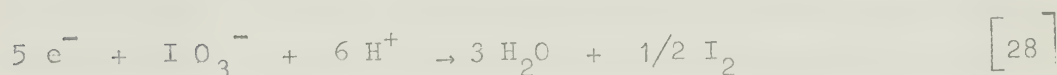
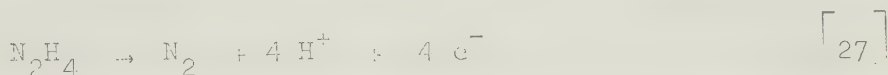
Le permanganate de potassium en milieu basique oxyde quantitativement l'hydrazine (80) selon l'équation :



de même que l'iode à pH tamponné à 7



D'autre part, PENNEMANN et AUDRIETH (81) réalisent le dosage de N_2H_4 par une solution titrée d'iodate de potassium en présence d'acide chlorhydrique 4 N. La disparition totale de l'iode formé dans un stade intermédiaire de la réaction est utilisée comme indicateur de fin de titration.



soit globalement



L'addition de tétrachlorure de carbone permet d'améliorer la précision des résultats.

Le troisième type de procédé de dosage de l'hydrazine utilise les réactions spécifiques que donne cette dernière avec des composés tels que les cétones ou les aldéhydes. La méthode à l'acétone, mise au point par BARIOT et MARSAULE (82) semble être la plus commode.

III.1.2.2. N-N diméthylhydrazine

Contrairement à l'hydrazine, la N-N diméthylhydrazine est difficilement dosable par oxydoréduction. En effet les expériences effectuées dans les conditions préconisées par PENNEMANN et AUDRIETH (81) pour N_2H_4 donnent des résultats qui ne sont pas reproductibles à cause de la formation simultanée de différents composés tels que la diméthylnitrosamine $(CH_3)_2 N-N=O$ ou le tétraméthyltétrazène $(CH_3)_2 -N=N- (CH_3)_2$. La méthode la plus employée consiste alors à utiliser la fonction basique de $(CH_3)_2 N -NH_2$ et d'effectuer son dosage par l'acide chlorhydrique.

III.1.2.3. Analyse de combinaisons azotées des hydrures de bore.

J.C. FAUROUX (83) travaillant sur les ammoniacates du borohydrure d'aluminium a mis au point une méthode originale de dosage permettant d'établir sur un seul prélèvement, les rapports B/AL, H/AL et $N H_3$ /AL. L'échantillon prélevé est hydrolysé par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. L'hydrogène est dosé volumétriquement. La neutralisation de l'excès initial d'acide chlorhydrique par la soude permet de déterminer la teneur en ammoniac. L'aluminium est alors complexé par un excès d'E.D.T.A. et dosé en retour par le sulfate de zinc après que l'acide borique résultant de l'hydrolyse de l'ammoniacate ait été dosé par de la soude en présence de mannitol.

Pour déterminer la teneur en azote dans les composés formés par le diborane et l'ammoniac SCHULTZ (84) utilise la méthode de "Kjeldahl".

Enfin, l'hydrolyse des hydrazinates du diborane par une solution acide d'iodate de potassium (85) conduit à un dégagement quantitatif d'azote. Pour permettre la mesure du volume de ce dernier gaz, l'hydrogène, formé également au cours de la réaction, est éliminé sur oxyde de cuivre vers 650°C.

III.2. RESULTATS ANALYTIQUES EXPERIMENTAUX

Comme il a été signalé antérieurement, la détermination de la formule brute des composés synthétisés au cours de ce travail, du type $\text{Li BH}_4 \cdot x \text{N}_2\text{H}_4$, $\text{Li BH}_4 \cdot y \text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot z \text{N}_2\text{H}_4$, a été effectuée par dosage de tous les éléments présents, à savoir H, B, Li ou Al et N_2H_4 ou $(\text{CH}_3)_2 \text{N}-\text{N H}_2$.

Pour cela, les échantillons à analyser (50 à 100 mg) sont détruits par hydrolyse acide, l'hydrogène se dégage et est dosé volumétriquement. Le bore passe sous forme d'acide borique, le lithium et l'aluminium se solubilisent à l'état de sels et l'hydrazine pure est libérée et sa fonction basique neutralisée par le réactif hydrolysant.

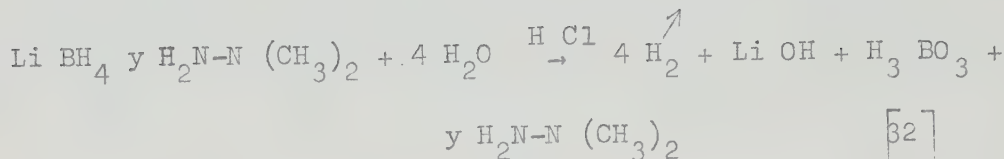
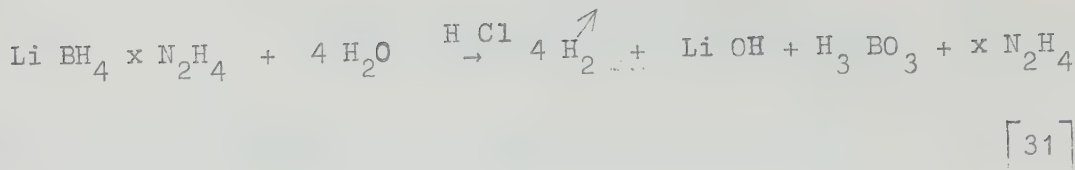
Les deux paragraphes suivants précisent les méthodes utilisées pour analyser d'une part les hydrazinates du borohydrure de lithium $\text{Li BH}_4 \cdot x \text{N}_2\text{H}_4$ et $\text{Li BH}_4 \cdot y \text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et d'autre part les hydrazinates du borohydrure d'aluminium $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot z \text{N}_2\text{H}_4$.

Pour suivre les neutralisations il a été utilisé le couple d'électrodes verre-calomel relié à un pH-mètre SOLEA type T.S.6 . L'addition du réactif titrant est faite à l'aide d'une burette automatique solidaire d'un potentiomètre enregistrant le pH de la solution en fonction du volume de la solution de titration.

III.2.1. Analyse des composés d'addition entre le borohydrure de lithium et l'hydrazine ou la N-N diméthylhydrazine.

La détermination des teneurs en éléments contenus dans les hydrazinates $\text{Li BH}_4 \cdot x \text{N}_2\text{H}_4$ et $\text{Li BH}_4 \cdot y \text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nécessite deux échantillons. Les quantités d'hydrogène, de bore et la somme lithium + hydrazine ou lithium + N-N diméthylhydrazine sont obtenus sur le premier. Le second prélèvement permet le dosage soit de l'hydrazine seule soit du lithium.

Dans les deux cas, l'hydrolyse est effectuée en milieu acide et peut se schématiser de la manière suivante :



III.2.1.1. Dosage de l'hydrogène actif

L'hydrogène actif est par convention la quantité d'hydrogène recueilli lors de l'hydrolyse de la substance et provenant aussi bien du groupement BH_4^- que du réactif hydrolysant.

Ce volume d'hydrogène est mesuré grâce à une burette à gaz maintenue à température ambiante. Le volume ainsi déterminé est, comme le montrent les équations [31] et [32] le double du volume théorique représenté par BH_4^- .

III.2.1.2. Analyse du mélange Li OH , H_3BO_3 , N_2H_4 en solution aqueuse.

L'hydrolysate obtenu en milieu HCl d'un hydrazinate du type $\text{Li BH}_4 \times \text{N}_2\text{H}_4$ comprend, outre l'excès d'acide chlorhydrique, les bases hydrazine et lithine ainsi que l'acide borique.

Dosage de l'hydrazine

L'hydrazine présente dans la solution est titrée par oxydo-réduction à l'iodate de potassium selon la méthode précédemment décrite de PENNEMANN et AUDRIETH. En effet parmi les composés dissous dans l'hydrolysate seule N_2H_4 possède un caractère réducteur.

Le prélèvement d'hydrazinate est traité par une solution 4 N d'acide chlorhydrique. Après agitation de la liqueur, ainsi obtenue pendant 12 heures à température ambiante, quelques cm^3 de tétrachlorure de carbone sont alors ajoutés et l'hydrazine est

dosée par une solution titrée d'iodate de potassium jusqu'à disparition totale de la coloration violette due à l'iode.

Cette méthode, testée sur des solutions témoins de compositions analogues à celles de l'hydrolysats précédent, conduit à une précision meilleure que 1 %.

Dosage du lithium

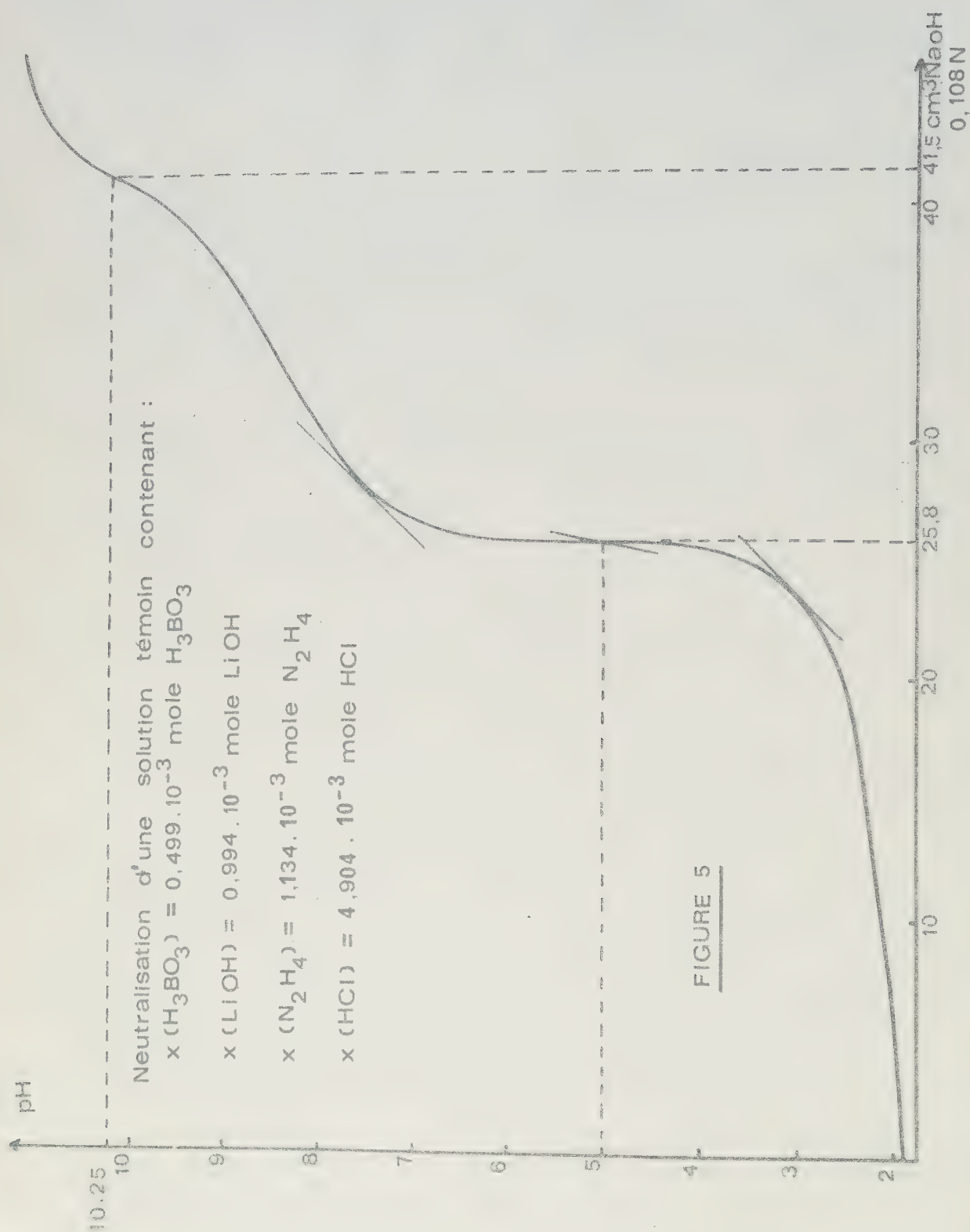
Le procédé utilisé pour connaître la quantité de lithine présente dans l'hydrolysats consiste à doser en retour l'ensemble des deux bases $\text{Li OH} + \text{N}_2\text{H}_4$ par détermination de l'excès d'acide chlorhydrique initialement utilisé. Cette opération est effectuée sur le même prélèvement que celui qui permet le dosage de l'hydrogène et qui est détruit par un léger excès d' $\text{H Cl } 0,1 \text{ N}$. Connaissant par ailleurs, la quantité d'hydrazine, il est alors possible de calculer la teneur en lithium de l'hydrazinate.

Une solution témoin a donc été préparée contenant :

$$\begin{aligned}x(\text{H Cl}) &= 4,904 \cdot 10^{-3} \text{ mole H Cl} \\x(\text{H}_3\text{BO}_3) &= 0,499 \cdot 10^{-3} \text{ mole H}_3\text{BO}_3 \\x(\text{Li OH}) &= 0,994 \cdot 10^{-3} \text{ mole Li OH} \\x(\text{N}_2\text{H}_4) &= 1,134 \cdot 10^{-3} \text{ mole N}_2\text{H}_4\end{aligned}$$

La neutralisation de l'excès d'acide chlorhydrique par rapport aux bases Li OH et N_2H_4 est suivie potentiométriquement. Le titre de la soude est $0,108 \text{ N}$. La courbe ainsi obtenue (figure 5) présente deux points d'inflexion, l'un vers pH 5 obtenu pour $25,8 \text{ cm}^3$ de soude, l'autre vers pH 10 pour $41,5 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$. Le premier de ces points correspond à la neutralisation de $x'(\text{H Cl}) = 2,786 \cdot 10^{-3}$ mole H Cl c'est-à-dire à l'excès d'acide chlorhydrique introduit initialement par rapport à la quantité totale de bases présentes $x(\text{Li OH}) + x(\text{N}_2\text{H}_4)$.

En effet $x(\text{H Cl}) - [x(\text{Li OH}) + x(\text{N}_2\text{H}_4)] = 2,776 \cdot 10^{-3}$ mole c'est-à-dire $x'(\text{H Cl})$ à $0,01 \cdot 10^{-3}$ mole près.



Cette quantité totale de base $x \text{ (Li OH)} + x \text{ (N}_2\text{H}_4)$ est donc égale à $x \text{ (H Cl)} - x' \text{ (H Cl)}$ dont à la différence entre la quantité initiale d'acide chlorhydrique utilisé et l'excès de cet acide non neutralisé après hydrolyse.

Comme $x \text{ (N}_2\text{H}_4)$ est dosé sur un prélèvement distinct lors de l'analyse de l'hydrazinate, la teneur en lithium de ce dernier composé est donc connue par simple différence entre d'une part $x \text{ (Li OH)} + x \text{ (N}_2\text{H}_4)$ établi comme il vient d'être dit et d'autre part $x \text{ (N}_2\text{H}_4)$. La comparaison du résultat ainsi obtenu avec les indications du photomètre de flamme indique une précision de l'ordre de 1 %.

Le deuxième point d'inflexion (Figure 5) est obtenu pour $41,5 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$, c'est-à-dire lorsque $15,7 \text{ cm}^3$ de soude $0,108 \text{ N}$ ont été ajoutés au delà du premier virage. Il faut donc admettre que l'excès d'acide chlorhydrique ayant été neutralisé (premier point d'inflexion), il demeure encore en solution un ou plusieurs acides faibles nécessitant l'addition complémentaire de soude jusqu'au deuxième virage.

L'acide borique présent dans l'hydrolysate peut être responsable en partie de ce fait. D'autre part, l'ion hydrazinium N_2H_5^+ est un acide faible, qui hydrolysé en milieu basique, est susceptible de consommer une partie de la base titrante. Il est alors possible de remarquer que la quantité $x \text{ (H}_3\text{BO}_3) + x \text{ (N}_2\text{H}_4)$ soit $1,633 \cdot 10^{-3}$ mole représente sensiblement la quantité d'acide faible $1,696 \cdot 10^{-3}$ mole ayant nécessité $15,7 \text{ cm}^3 \text{ NaOH } 0,108 \text{ N}$. Il ressort de cette constatation que l'ion hydrazinium risque d'interférer dans le dosage du bore.

Dosage du bore

Le bore est dosé dans l'hydrolysate sous forme d'acide borique exalté par addition de mannitol, polyalcool soluble dans l'eau. Le mode opératoire est le suivant :

La neutralisation, par une solution titrée de soude, de l'excès d'acide chlorhydrique initialement introduit par rapport aux bases Li OH et N_2H_4 présentes est suivie potentiométriquement comme indiqué précédemment. Le point d'inflexion de la courbe correspondante est dépassé par addition de quelques cm^3 de NaOH supplémentaires afin de pouvoir être commodément déterminé par la méthode des tangentes. Le mannitol est ensuite ajouté à la solution jusqu'à ce que le pH compris auparavant entre 7 et 8 se stabilise à une valeur voisine de 4. L'acide borique est alors titré par la soude et la courbe de neutralisation est enregistrée.

Cependant, comme il a été montré antérieurement, l'ion hydrazinium N_2H_5^+ est un acide faible susceptible de gêner la détermination de l'acide borique. Une solution témoin a donc été préparée contenant :

$$\begin{aligned} x (\text{H Cl}) &= 2,452 \cdot 10^{-3} \text{ mole H Cl} \\ x (\text{H}_3 \text{ BO}_3) &= 0,992 \cdot 10^{-3} \text{ mole H}_3 \text{ BO}_3 \\ x (\text{Li OH}) &= 0,497 \cdot 10^{-3} \text{ mole Li OH} \\ x (\text{N}_2\text{H}_4) &= 0,877 \cdot 10^{-3} \text{ mole N}_2\text{H}_4 \end{aligned}$$

Après la neutralisation de l'excès d'acide chlorhydrique $x' (\text{H Cl})$ nécessitant $10,8 \text{ cm}^3$ de NaOH (figure 6) le pH alors voisin de 7,6 est ramené par addition de mannitol jusqu'à la valeur stable 4,4. Le point d'inflexion dans la courbe du dosage de l'acide borique est obtenu lorsque $9,9 \text{ cm}^3$ NaOH 0,100 N ont été ajoutés par rapport au point de neutralisation de l'acide chlorhydrique. Cette quantité de soude $0,990 \cdot 10^{-3}$ mole correspond à la quantité d'acide borique initialement introduite $x (\text{H}_3 \text{ BO}_3)$ à $0,002 \cdot 10^{-3}$ mole près.

Il ressort de ces résultats que la méthode de dosage de l'acide borique ainsi mise au point permet d'éliminer l'interaction de l'acidité des ions $\text{N}_2 \text{H}_5^+$ et d'établir les teneurs en bore avec une précision meilleure que 1 %.

III.2.1.3. Analyse du mélange Li OH , $\text{H}_3 \text{ BO}_3$, $(\text{CH}_3)_2 \text{N-NH}_2$.

La solution résultant de l'hydrolyse acide d'un hydrazinat

DOSAGE DU BORE

d'une solution témoin contenant :

$x(\text{H}_3\text{BO}_3) = 0,992 \cdot 10^{-3}$ mole H_3BO_3

$x(\text{LiOH}) = 0,497 \cdot 10^{-3}$ mole LiOH

$x(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,877 \cdot 10^{-3}$ mole N_2H_4

$x(\text{HCl}) = 2,452 \cdot 10^{-3}$ mole HCl

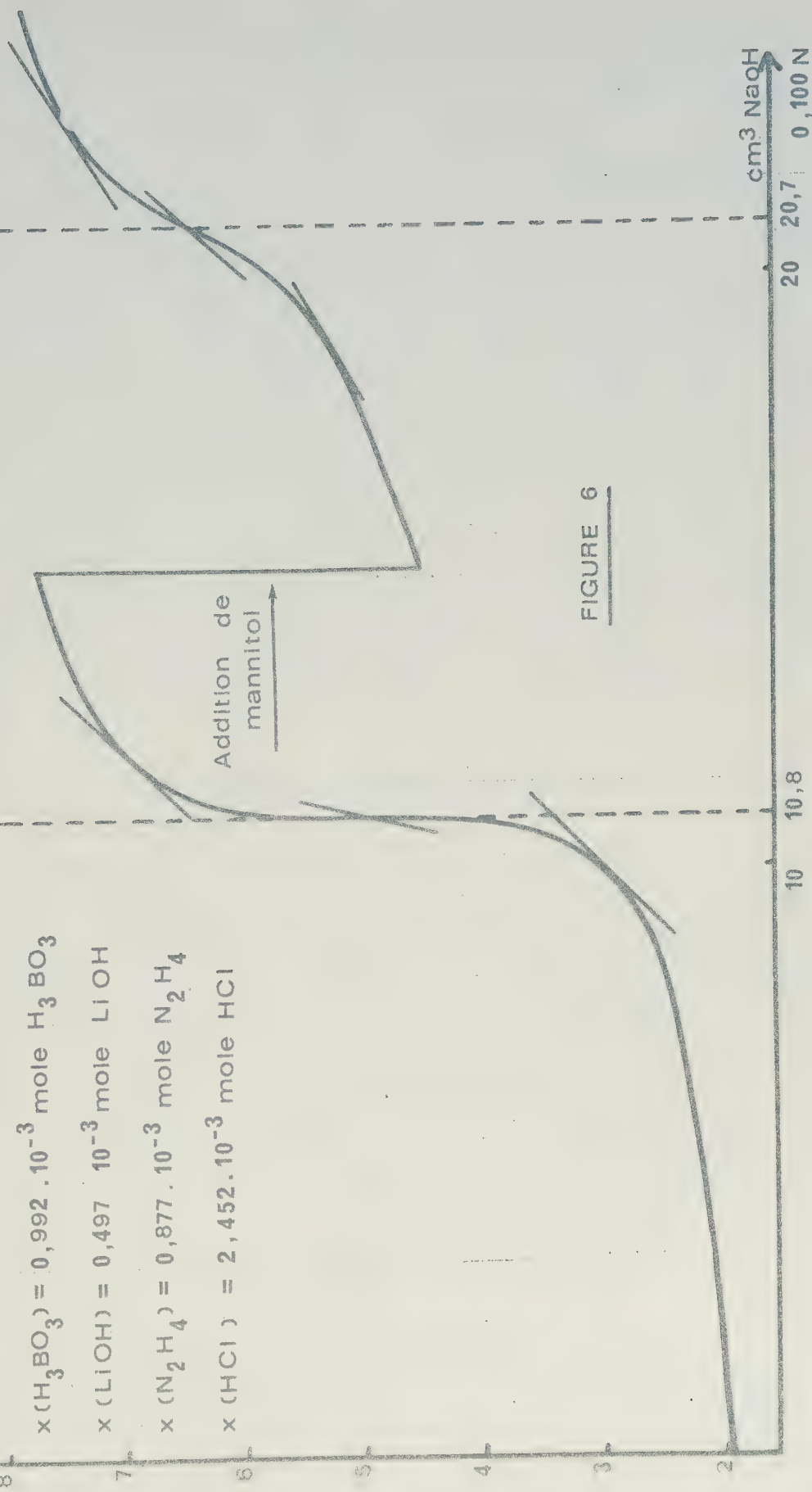


FIGURE 6

du type $\text{Li BH}_4 \cdot y \text{H}_2\text{N-N}(\text{CH}_3)_2$, contient en plus de l'excès d'acide chlorhydrique, les bases N-N diméthylhydrazine et lithine ainsi que l'acide borique.

Dosage du lithium

Alors que dans les hydrazinates du type $\text{Li BH}_4 \cdot x \text{N}_2\text{H}_4$ la méthode d'analyse utilisée consiste à calculer la teneur en lithium par différence entre les quantités $x (\text{Li OH}) + x (\text{N}_2\text{H}_4)$ déterminé par potentiométrie et $x (\text{N}_2\text{H}_4)$ connu par oxydoréduction, dans les solides de formule $\text{Li BH}_4 \cdot y \text{H}_2\text{N-N}(\text{CH}_3)_2$ c'est le lithium qui est dosé directement. Pour cela nous nous sommes servi d'un photomètre de flamme COLEMAN. Cet appareil permet de déterminer avec une extrême précision des teneurs en lithium voisines de quelques parties par million (0-10 p.p.m.). Des essais effectués sur des solutions témoins contenant les substances libérées lors de l'hydrolyse ont montré que ces divers composés ne gênaient pas le dosage du lithium.

Dosage de la N-N diméthylhydrazine et du bore

La neutralisation de l'hydrolysat de l'échantillon ayant préalablement permis la détermination de l'hydrogène actif conduit à la connaissance de la quantité $\text{Li OH} + (\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2$. Ayant trouvé par photométrie de flamme la teneur en lithium, le nombre de mole de N-N diméthylhydrazine est obtenu par simple différence. Le mode opératoire est alors identique à celui utilisé pour les hydrazinates $\text{Li BH}_4 \cdot x \text{N}_2\text{H}_4$ précédemment décrit. De plus, comme le montre la courbe de la figure 7, il permet également le dosage du bore sous forme d'acide borique avec une précision voisine de 1 %.

III.2.2. Analyse des hydrazinates du borohydrure d'aluminium

L'analyse des hydrazinates du borohydrure d'aluminium $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot z \text{N}_2\text{H}_4$ nécessite de prélever deux échantillons. Sur le premier, seul le volume d'hydrogène actif est mesuré. Le second permet le dosage de l'hydrazine, de l'aluminium et du bore.

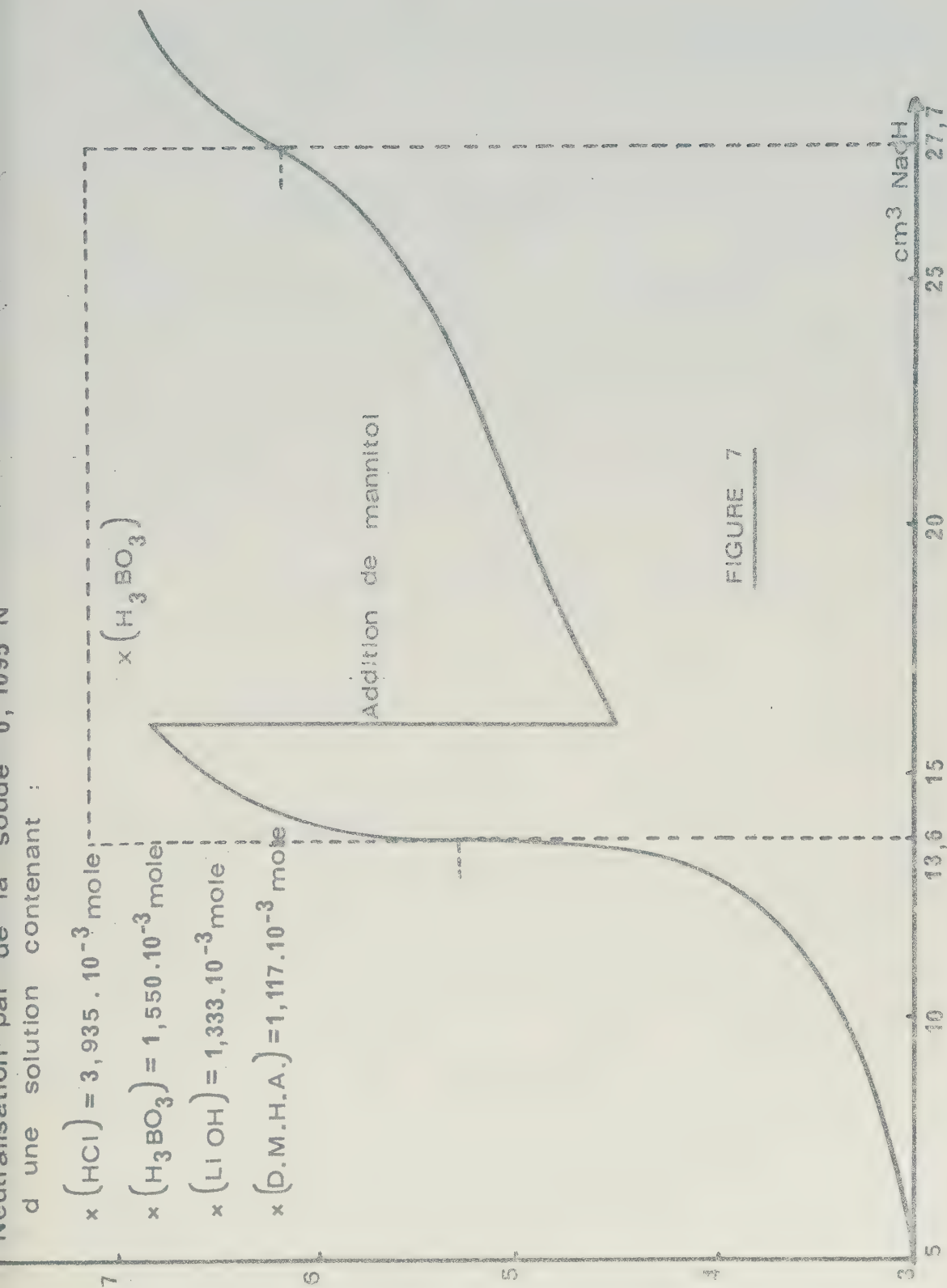
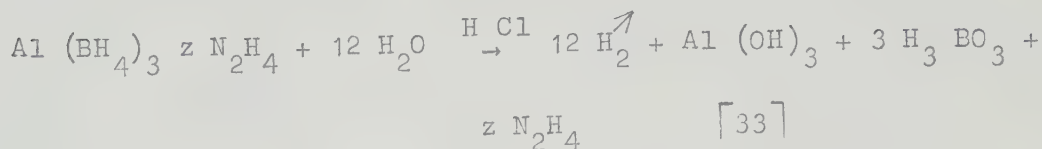


FIGURE 7

Dans les deux cas l'hydrolyse est effectuée par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.



III.2.2.1. Dosage de l'hydrogène

La détermination de l'hydrogène actif de l'hydrazinate se fait par mesure du volume gazeux dégagé lors de l'hydrolyse. Afin d'éviter l'inflammation spontanée du solide au contact de l'eau, l'échantillon est placé dans le toluène. La solution aqueuse d'acide chlorhydrique est ensuite versée et le volume d'hydrogène dégagé est mesuré à l'aide de la burette à gaz. Dans le calcul du nombre de moles, il est supposé que le mélange eau-toluène conduit à une pression de vapeur, dans la burette, égale à la somme des pressions de vapeur saturante des composés pris séparément.

III.2.2.2. Dosage de l'aluminium, du bore et de l'hydrazine.

Après avoir placé le deuxième prélèvement d'hydrazinate dans de l'ether éthylique ou de l'isopentane, une quantité connue et en excès d'acide chlorhydrique est ajoutée. La liqueur ainsi obtenue est agitée pendant 24 heures à température ambiante. Le solvant organique, qui n'est utilisé que dans le but d'obtenir une hydrolyse ménagée, s'évapore. La solution contient alors outre l'acide borique et l'excès d'H Cl, deux sels le chlorure d'aluminium Al Cl_3 et le chlorure d'hydrazinium $\text{N}_2\text{H}_5 \text{ Cl}$. Ceux-ci sont dosés simultanément par acidimétrie.

Si la présence de l'hydrazine dans la solution ne gêne pas le dosage du bore, il n'en est pas de même de Al^{+++} dont la précipitation sous forme d'hydroxyde vers pH 6 perturbe le résultat. Il est donc nécessaire d'éliminer cet ion. Pour cela, l'aluminium est précipité par adjonction d'oxine à la solution puis filtré. La teneur en bore est ensuite établie sous forme d'acide borique.

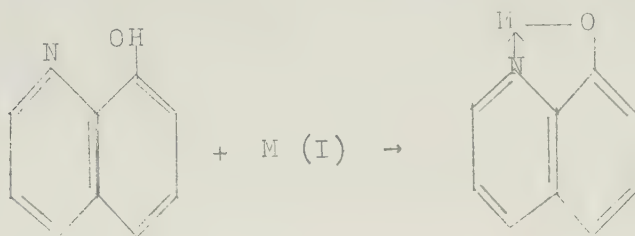
Dosage de l'aluminium et de l'hydrazine

Comme dans le cas des hydrazinates du borohydrure de lithium, la neutralisation de l'excès d'acide chlorhydrique contenu dans l'hydrolysate conduit à la détermination de la somme des bases à savoir $N_2H_4 + 3 Al$.

La figure 8 représentant la courbe de neutralisation, par de la soude, d'une solution témoin montre en effet que chaque atome d'aluminium libéré consomme trois molécules d'H Cl.

L'aluminium est ensuite dosé seul. Pour cela, un léger excès de 8 hydroxyquinoléine est ajouté à la solution et le pH est ramené à une valeur voisine de 7. Il se forme alors un précipité d'oxinate d'aluminium qui filtré et lavé à l'eau distillée est séché à l'étuve à 110°C jusqu'à poids constant.

La 8 hydroxyquinoléine donne avec la plupart des métaux des complexes dont la solubilité dans l'eau varie suivant le pH.



Dans le cas de l'aluminium, la zone de pH de précipitation totale de l'oxinate Al $(C_9 H_6 NO)_3$ est 4,4 - 9,2. Le poids de métal dans l'échantillon est alors donné par la relation :

$$P_{Al} = 0,0587 P_{Al (C_9 H_6 NO)_3}$$

Connaissant la somme $x (N_2H_4) + 3 x (Al)$ par acidimétrie et $x (Al)$ par gravimétrie la teneur en hydrazine est déterminée ensuite par différence.

Dosage du bore

Après élimination de l'aluminium sous forme d'oxinate solide, le pH du filtrat est ramené à une valeur voisine de 3 par

Neutralisation d'une solution témoin contenant :

- $x(\text{HCl}) = 5,197 \cdot 10^{-3}$ mole
- $x(\text{H}_3\text{BO}_3) = 1,000 \cdot 10^{-3}$ mole
- $x(\text{Al}) = 0,506 \cdot 10^{-3}$ mole
- $x(\text{N}_2\text{H}_4) = 2,280 \cdot 10^{-3}$ mole

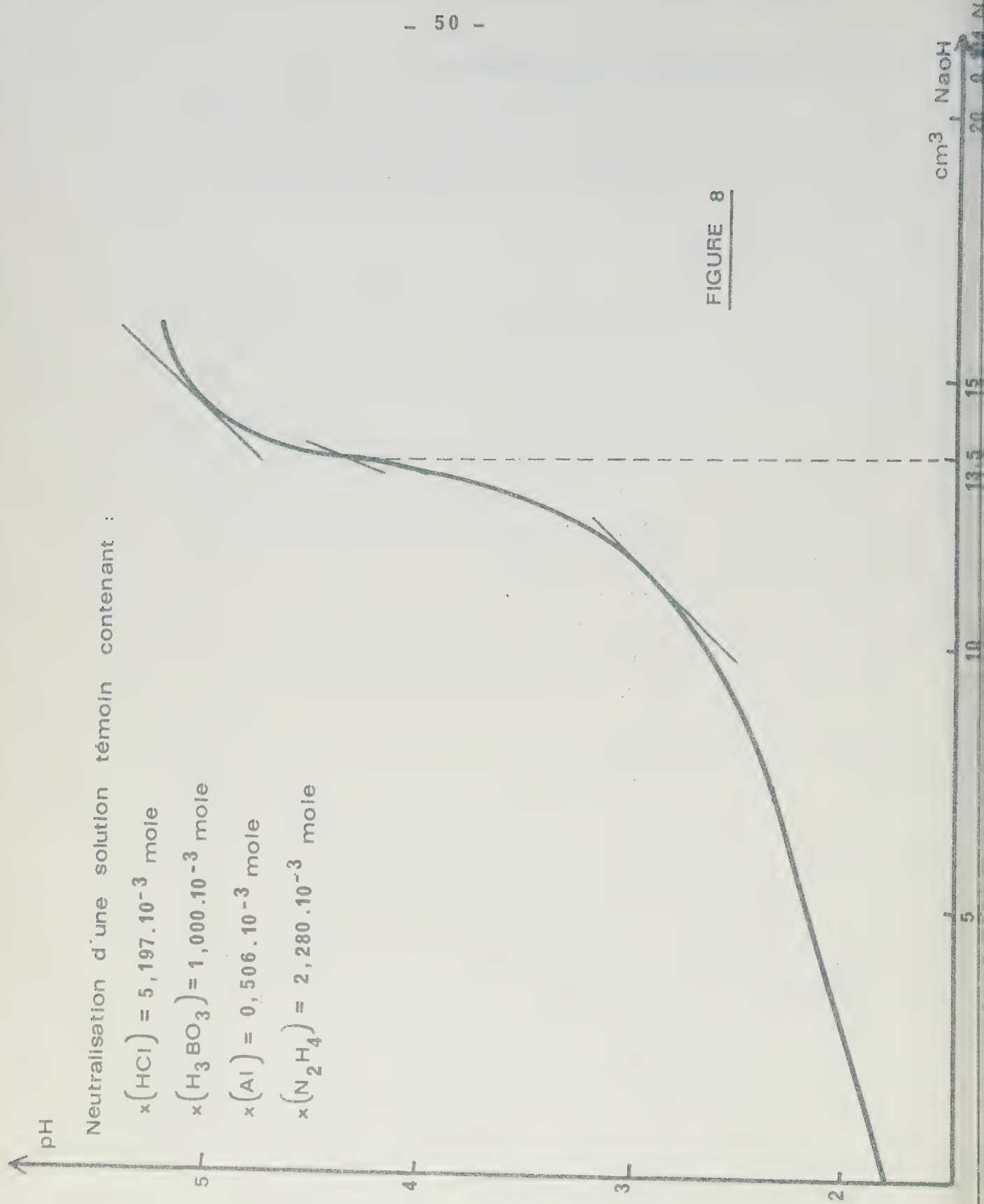


FIGURE 8

addition d'acide chlorhydrique. La solution ainsi obtenue contient alors N_2H_5^+ et H_3BO_3 en présence d'un léger excès d'oxine et d'acide chlorhydrique. Le procédé pour déterminer la quantité d'acide borique est le même que celui décrit pour les hydrazinates $\text{Li BH}_4 \times \text{N}_2\text{H}_4$. Il a été vérifié sur des solutions témoins que l'oxine n'est pas gênante et la précision obtenue sur la détermination de la teneur en bore est dans ce cas également de l'ordre de 1 %.

N.B. Afin de procéder à la vérification de la teneur en hydrazine obtenue par différence selon le procédé décrit précédemment, un troisième prélèvement d'hydrazinate, est en général effectué sur lequel, l'hydrazine seule est dosée par oxydoréduction selon la méthode de PENNEMANN et AUDRIETH. La différence avec les résultats acquis différemment n'excède pas 2 %.

CHAPITRE IV

PREPARATION ET PROPRIETES DES HYDRAZINATES ET N-N DIMETHYL-

HYDRAZINATE DU BOROHYDRURE DE LITHIUM

Les recherches dont les résultats sont rapportés dans le présent chapitre ont pour but la mise au point de méthodes de préparation et l'étude des propriétés des composés du type $\text{Li BH}_4 \cdot x \text{N}_2\text{H}_4$ et $\text{Li BH}_4 \cdot y \text{H}_2\text{N-N(CH}_3)_2$. Les spectres d'absorption Infra-Rouge et leurs interprétations sont présentés dans le chapitre VI.

IV.1. PREPARATION ET PROPRIETES DES HYDRAZINATES $\text{Li BH}_4 \cdot x \text{N}_2\text{H}_4$

IV.1.1. Préparation et analyse

La préparation des hydrazinates du type $\text{Li BH}_4 \cdot x \text{N}_2\text{H}_4$ a été tentée, dans un premier temps, par action directe de l'hydrazine sur le borohydrure de lithium et a conduit à l'obtention du dihydrazinate. Effectuée ensuite au sein d'un solvant, cette même réaction a permis d'isoler, selon les conditions opératoires, le mono- et le dihydrazinate, soit $\text{Li BH}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ et $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$.

Comme il a été signalé précédemment, la solubilité en poids du borohydrure de lithium dans l'hydrazine est voisine de 15,6 % à température ambiante.

Le premier procédé de préparation mis au point est le suivant. Un poids connu de borohydrure de lithium solide, préalablement placé dans le vase réactionnel en boîte à gants, est maintenu à -195°C sous atmosphère confinée d'azote sec. L'hydrazine liquide (P_F $1,4^\circ\text{C}$) est alors ajoutée, par l'intermédiaire d'une boule à brome, en quantité suffisante pour dissoudre totalement Li BH_4 , après réchauffement du mélange jusqu'à la température ambiante.

La solution ainsi obtenue est agitée 24 heures afin de permettre la formation éventuelle de l'hydrazinate $\text{Li BH}_4 \cdot x \text{N}_2\text{H}_4$. Puis l'excès d'hydrazine est évacué sous 10^{-1} torr pendant environ 10 heures et un solide blanc est isolé.

L'analyse quantitative de composés résultant de trois opérations différentes conduit aux résultats mentionnés dans le tableau V ci-après.

TABEAU V

Opérations	B/Li	H/Li	N ₂ H ₄ /Li	H/N ₂ H ₄	Somme des pourcentages pondéraux
Ia	1,02	3,50	1,70	2,05	90 %
IIa	1,01	3,63	1,77	2,05	93 %
IIIa	1,03	3,75	1,89	1,98	92 %

L'examen de ce tableau montre que la somme des pourcentages pondéraux de tous les éléments dosés est inférieure à 100 (environ 92 %). D'autre part, si le rapport B/Li est voisin de 1 comme il est normal dans le borohydrure de lithium Li BH₄, le rapport H/Li est inférieur à la valeur 4 résultant de la formule précédente.

Afin d'expliquer la présence d'impuretés dans les solides ainsi isolés, il semble logique de supposer que durant la préparation, une hydrolyse partielle de Li BH₄ accompagnée d'un départ d'hydrogène a eu lieu. L'hydrazine utilisée en excès, contenant environ 0,5 % d'eau pourrait alors en être responsable.

La quantité d'hydrogène restante, provenant uniquement du borohydrure Li BH₄ non dégradé, il est nécessaire, pour connaître la composition des hydrazinates synthétisés de rapporter la teneur en hydrazine à la teneur en hydrogène actif. Le rapport H/N₂H₄ étant égal à 2 aux erreurs d'expériences près, le solide obtenu est le dihydrazinate Li BH₄ · 2 N₂H₄.

Afin de préparer des hydrazinates de plus grande pureté, un deuxième mode d'obtention a été mis au point. Il fait appel à un solvant du borohydrure de lithium autre que l'hydrazine. Cette façon d'opérer ne nécessitant pas l'utilisation d'un excès d'hydrazine, permet de réduire au maximum la quantité d'eau simultanément introduite. De plus, elle n'exige plus l'emploi de borohydrure préalablement purifié, les impuretés étant éliminées par filtration de la solution.

Le solvant retenu est l'éther éthylique qui présente l'avantage, grâce à sa très grande volatilité, de pouvoir être évacué

facilement en fin d'opération. Il donne lieu avec Li BH_4 à la formation d'étherates solubles à partir desquels il peut être déplacé par l'hydrazine, comme le montrent les travaux ci-après.

La liqueur obtenue après dissolution de Li BH_4 dans l'éther est filtrée en boîte à gants afin d'éliminer les impuretés non dissoutes et la quantité de borohydrure présente dans le filtrat est déterminée par analyse d'un prélèvement de la phase liquide.

Le vase réactionnel, contenant la solution étherée de Li BH_4 est alors relié au dispositif d'atmosphère confinée d'azote sec et l'hydrazine est ajoutée. Un précipité blanc apparaît dès l'addition des premières gouttes. Après agitation pendant plusieurs heures à la température ambiante, la liqueur est filtrée et le précipité est lavé à l'éther sous atmosphère d'azote sec puis séché par évacuation sous vide du solvant qui l'imbibe.

Afin de mettre en évidence les différents composés d'addition existant entre Li BH_4 et N_2H_4 , trois opérations ont été menées en faisant varier, dans chacune d'elles, les proportions relatives des réactifs mis en présence. Le tableau VI, ci-après, rassemble les résultats de l'analyse quantitative des solides ainsi obtenus.

TABEAU VI

Opérations	Rapport $\frac{\text{N}_2\text{H}_4}{\text{Li BH}_4}$ des réactifs mis en présence	Rapports trouvés dans les solides synthétisés			
		B/Li	H/Li	$\text{N}_2\text{H}_4/\text{Li}$	$\Sigma \%$
Ib	0,5	0,99	4,10	0,98	97
IIb	0,8	0,98	4,06	1,09	99
IIIb	2	1,02	4,05	2,01	98

Les conclusions découlant de l'examen de ce tableau sont de deux types. Elles concernent d'une part la pureté d'autre part la nature des composés synthétisés.

Il apparaît tout d'abord, que contrairement au cas des hydrazinates isolés selon le premier procédé, décrit précédemment, la somme des pourcentages des éléments dosés est très voisine de 100 (environ 98 %). De plus les rapports H/Li et B/Li respectivement égaux à 4 et 1 aux erreurs d'expériences près, indiquent que le borohydrure de lithium contenu dans ces solides n'a pas été dégradé. La quantité d'éther résiduel est donc très faible et il est possible pour connaître la condensation en hydrazine des composés synthétisés de se fier à la valeur du rapport $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Li}$.

Cette valeur est voisine de 1 dans les solides obtenus lors des opérations Ib et IIb. Il est donc permis d'affirmer qu'au contact d'un excès de borohydrure de lithium, l'hydrazine conduit à la formation du monohydrazinate $\text{Li BH}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ et que ce dernier est le composé le moins condensé en N_2H_4 qu'il soit possible d'isoler dans de telles conditions.

Par contre, lorsque le rapport $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Li BH}_4$ des réactifs mis en présence est égal à 2 (opération IIIb), le dihydrazinate $\text{Li BH}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ est obtenu. De plus, comme le montrent les résultats déjà acquis, lors de la mise au point du premier procédé de préparation, la formation d'un hydrazinate solide plus riche en N_2H_4 n'a pas pu être mise en évidence.

En résumé, il ressort de l'étude préparative que l'action de l'hydrazine sur le borohydrure de lithium conduit selon les conditions opératoires à l'obtention du mono et du dihydrazinate; composés qui peuvent être isolés à l'état pratiquement pur.

IV.1.2. Propriétés des hydrazinates du borohydrure de lithium.

Après l'exposé de quelques données concernant les propriétés physiques et la réactivité de $\text{Li BH}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ et $\text{Li BH}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, nous rapporterons dans ce paragraphe, les résultats de l'étude de leur stabilité et de la mesure des pressions de dissociation.

IV.1.2.1. Propriétés physiques et réactivité

Les hydrazinates du borohydrure de lithium se présentent sous forme de poudres blanches. Ils sont manipulables à l'air sans danger mais il est cependant préférable d'éviter un séjour prolongé en atmosphère chargée de vapeur d'eau à cause de leur caractère déliquescent.

Des mesures approchées de densité ont été effectuées à 20°C à l'aide d'un pycnomètre. Ces opérations ont été menées dans le benzène et dans l'heptane normal, liquides dans lesquels les hydrazinates sont insolubles. Les valeurs ainsi obtenues sont voisines de 0,92 dans le cas de $\text{Li BH}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ et de 0,96 dans celui de $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$. Cette légère différence de densité mesurée des deux composés concorde avec les observations faites lors de la préparation de ces composés dans l'éther et relatives aux vitesses de décantation.

Les hydrazinates du borohydrure de lithium sont cristallisés. Les diagrammes de poudre DEBYE-SCHERRER obtenus pour Li BH_4 pur, $\text{Li BH}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ et $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$ sont montrés sur la figure 9. Tous différents, ils sont caractéristiques des composés cristallisés correspondants et constituent ainsi un moyen d'identification rapide des solides étudiés.

Les hydrazinates $\text{Li BH}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ et $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$ sont insolubles dans l'éther et les solvants non polaires. Ils explosent au contact de l'acide nitrique concentré. D'autre part, l'action de l'eau conduit à un lent dégagement gazeux, accéléré par addition d'un acide. Les volumes d'hydrogène actif sont respectivement 1659 cm³/g pour $\text{Li BH}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ et 1042 cm³/g pour $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$.

IV.1.2.2. Stabilité et pressions de dissociation

IV.1.2.2.1. Etude préliminaire

Afin d'étudier la stabilité sous vide et le comportement à la chaleur des hydrazinates du borohydrure de lithium, des analyses thermogravimétriques de ces derniers ont été effectuées.

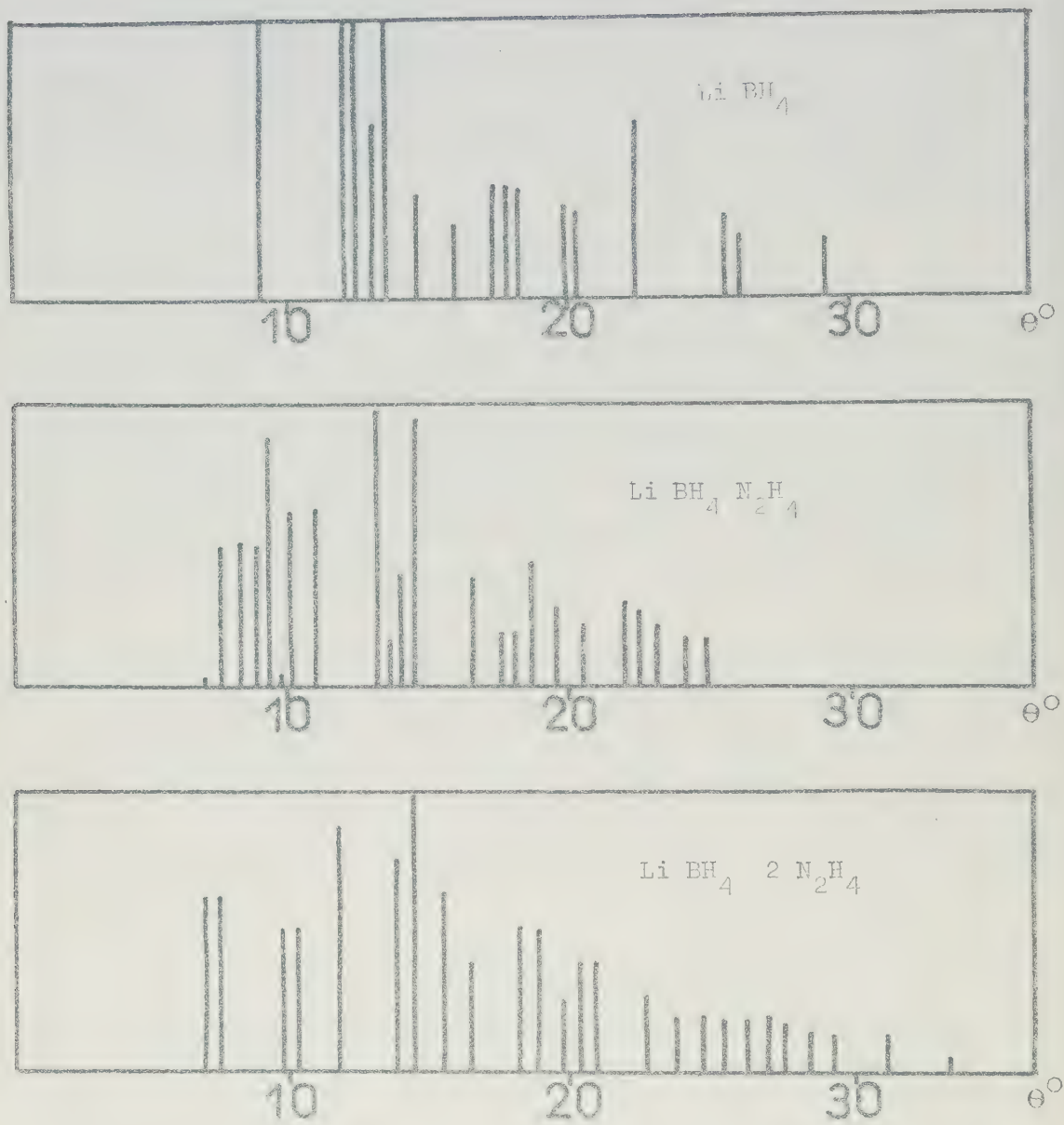


FIGURE 9

α) Stabilité du dihydrazinate

Deux échantillons distincts du dihydrazinate $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$ ont été traités successivement sous 10^{-1} torr et sous 10^{-5} torr à température ambiante. Les résultats de ces expériences sont rapportés ci-après.

- Traitement de $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$ sous 10^{-1} torr à température ambiante.

Lors de la préparation de ce composé selon la première méthode, décrite précédemment, l'hydrazine en excès est évacuée sous 10^{-1} torr à température ambiante pendant quelques heures. Au terme de ce traitement le solide obtenu présente un rapport $\text{H}/\text{N}_2\text{H}_4$ égal à 2,05. Une fraction de ce dihydrazinate est alors placée de nouveau sous 10^{-1} torr, toujours à température ambiante et des prélèvements effectués à différents intervalles de temps sont soumis à l'analyse quantitative ainsi qu'à l'examen par diffraction X et spectrophotométrie d'absorption I.R. Le tableau VII montre que les rapports $\text{H}/\text{N}_2\text{H}_4$ et H/Li restent pratiquement constants au cours du temps.

TABLEAU VII

Durée du traitement en heures valeurs des rapports	Produit initial	7 h.	222 h.	36 h.
$\text{H}/\text{N}_2\text{H}_4$	2,05	2,08	2,15	2,12
H/Li	3,63	3,62	3,66	3,58

D'autre part, les diagrammes X et les spectres d'absorption I.R. de tous ces échantillons sont identiques. Il apparaît donc que le dihydrazinate $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$ est stable sous 10^{-1} torr à température ambiante et que par conséquent sa tension de vapeur en hydrazine est inférieure à cette pression.

- Traitement de $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$ sous 10^{-5} torr à la température ambiante

L'appareil utilisé pour cette expérience est la thermobalance du type Mc Bain décrite précédemment.

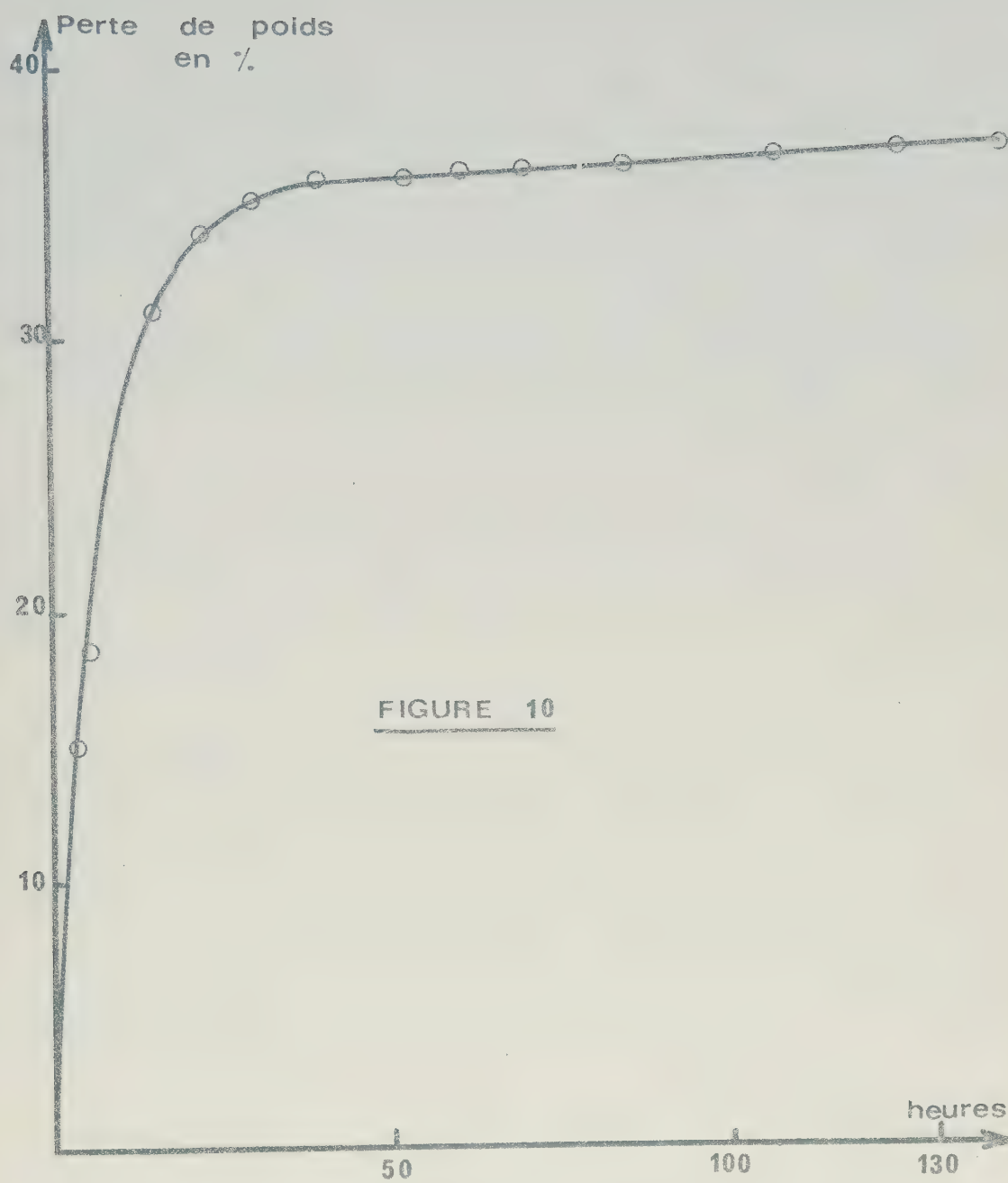
Le dihydrazinate de départ titre 68 % en poids d'hydrazine (pureté 92 %). Il est traité pendant 6 jours à température ambiante sous pression très réduite. Cette dernière est voisine de 10^{-5} torr pendant la plus grande partie de l'opération à l'exception du début et de la fin où elle est respectivement de 10^{-3} et de 10^{-6} torr.

La courbe obtenue (figure 10) donnant la perte de poids en fonction du temps montre que le produit qui perd 35 % en 40 heures ne subit qu'une diminution de poids de 2 % durant les 100 heures suivantes. La perte globale au terme de cette expérience poursuivie pendant 6 jours est donc égale à 37 %. Elle représente sensiblement la moitié de la quantité de N_2H_4 présente dans l'hydrazinate $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$ initial.

L'analyse quantitative du solide résultant de ce traitement confirme ce résultat. D'autre part le diagramme X et le spectre d'absorption I.R. de ce produit sont identiques à ceux du monohydrazinate obtenu directement. Il ressort donc de cette étude que le dihydrazinate du borohydrure de lithium $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$ perd une molécule d'hydrazine sous 10^{-5} torr à température ambiante et conduit ainsi à l'obtention du monohydrazinate $\text{Li BH}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$.

(f) Stabilité du monohydrazinate

Afin d'étudier la stabilité du monohydrazinate, un échantillon est chauffé par paliers jusqu'à 250°C sous vide (10^{-3} - 10^{-5} torr). Il est alors observé que la vitesse de perte de poids, importante au delà de la température ambiante et jusqu'à 75°C , est très faible entre 75°C et 110°C puis croît de nouveau sensiblement au-dessus de 150°C . Au moment où elle devient négligeable, le produit a alors perdu l'équivalent en poids de la quantité totale d'hydrazine



présente dans $\text{Li BH}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$. Il semble donc que ce traitement permette de régénérer le borohydrure de lithium.

Afin de vérifier cette hypothèse, un deuxième prélèvement de monohydrazinate a été maintenu sous vide (10^{-5} torr) à 100°C jusqu'à poids constant. Le résidu analysé par diffraction des rayons X présente un diagramme identique à celui de Li BH_4 . Cependant des raies de faible intensité, qu'il n'a pas été possible d'identifier sont également présentes dans le spectre obtenu. Elles proviennent vraisemblablement d'un composé formé lors d'un début de décomposition du monohydrazinate avec perte d'hydrogène, provoqué par la température élevée du traitement (100°C).

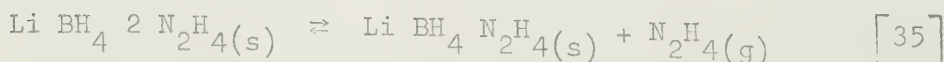
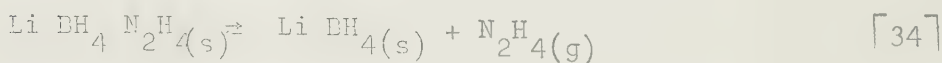
Au terme de cette étude préliminaire, il ressort donc que le dihydrazinate, stable sous 10^{-1} torr, peut redonner naissance au borohydrure de lithium avec formation intermédiaire du monohydrazinate.

L'étude préparative ayant montré la possibilité d'effectuer la réaction inverse, les hydrazinates possèdent des tensions de dissociation c'est-à-dire, qu'il faut maintenir au-dessus d'eux, des pressions minimales d'hydrazine afin d'éviter toute évolution. La mesure de ces pressions a alors été effectuée.

IV.1.2.2.2. Mesure des tensions de dissociation

- Principe

Comme il vient d'être montré, les réactions entre le borohydrure de lithium et l'hydrazine peuvent se schématiser de la façon suivante :



Dans de tels équilibres, trois phases sont présentes simultanément (deux solides et un gaz). La variance est donc égale à 1 et $k_p = P_{N_2H_4}$.

La pression d'hydrazine est de ce fait indépendante de la composition de l'échantillon à condition toutefois que le rapport molaire $n = N_2H_4 / LiBH_4$ reste compris entre deux nombres entiers consécutifs ($0 < n < 1$ ou $1 < n < 2$).

La température seule a une influence sur la pression d'équilibre $P_{N_2H_4}$. En effet $d \left(\frac{\log K_p}{dT} \right) = d \left(\frac{\log P_{N_2H_4}}{dT} \right) = \frac{\Delta H}{RT^2}$.

Afin de déterminer les tensions de dissociation des hydrazinates, il a donc été procédé à l'étude des isothermes d'absorption de l'hydrazine par le borohydrure de lithium.

- Appareillage

La composition des hydrazinates formés durant les expériences est suivie gravimétriquement. Pour cela, l'appareil utilisé est la balance de type Mc Bain déjà décrite.

La pression à l'intérieur de l'enceinte est mesurée à l'aide d'un cathétomètre gradué au 1/100 de mm, sur un manomètre différentiel dont le fluide de remplissage est l'huile SISS Si 702 de densité 1,08 à 20°C.

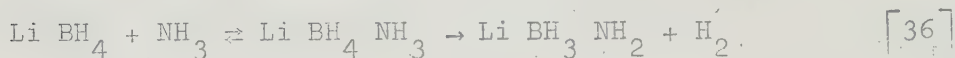
- Mode opératoire

Après introduction dans la balance, d'une quantité connue de borohydrure de lithium préalablement purifié, ce dernier est dégazé sous vide (10^{-5} torr) à 80°C pendant 24 heures. La température est ensuite ramenée à la valeur choisie pour l'expérience et l'enceinte est isolée.

L'hydrazine est alors introduite par petites fractions à l'aide de la valve de FUGASSI. Après chaque injection, la réserve d' N_2H_4 est ramenée à - 195°C afin d'éviter toute décomposition

spontanée du liquide dans les conditions normales de stockage. Le poids et la pression sont mesurés à l'équilibre. Le temps nécessaire à l'établissement de celui-ci est d'ailleurs très variable. Il peut dans certains cas être supérieur à 24 heures.

Dès les premières expériences, il a été constaté le départ d'une petite quantité de gaz lors de la mise en contact de l'hydrazine vapeur avec le borohydrure. Le même phénomène avait déjà été observé pendant la mesure des tensions de dissociation des ammoniacates du borohydrure de lithium. Les auteurs (42) avaient alors montré qu'il s'agissait d'une ammonolyse dont le schéma réactionnel est le suivant :



A cause de la similitude de comportement entre l'hydrazine et l'ammoniac, il paraît vraisemblable d'admettre que le dégagement observé est dû à la réaction suivante :



En se basant sur la stoechiométrie de l'équation précédente et sur le volume dégagé il a été possible de conclure que cette réaction secondaire a affecté en fin d'isotherme moins de 4 % en moles de la quantité de borohydrure de lithium placé initialement. Cependant, la lecture de la pression à l'équilibre se trouve faussée par la présence d'hydrogène dans la phase gazeuse. Les mesures ont alors été faites lors de la désorption. Pour cela, après chaque introduction d'hydrazine, l'équilibre est attendu et la phase vapeur est évacuée en vide dynamique. La balance est ensuite isolée et les lectures du poids et de la pression sont effectuées lorsque le nouvel équilibre est atteint.

- Résultats expérimentaux et discussion

Les expériences d'absorption d'hydrazine sur le borohydrure de lithium ont été menées à trois températures différentes, 13°C, 30°C et 50°C. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-après.

TABLEAU VIII

13°C $\frac{N_2H_4}{LiBH_4}$		30°C $\frac{N_2H_4}{LiBH_4}$		50°C $\frac{N_2H_4}{LiBH_4}$	
Pression torr	$n = \frac{N_2H_4}{LiBH_4}$	Pression torr	$n = \frac{N_2H_4}{LiBH_4}$	Pression torr	$n = \frac{N_2H_4}{LiBH_4}$
0,00	0,15	0,00	0,20	0,00	0,46
0,00	0,41	0,00	0,43	0,00	0,64
0,00	0,83	0,00	0,63	0,00	0,97
0,00	1,12	0,02	0,68	0,01	0,98
0,01	1,68	0,01	0,86	0,11	1,05
0,01	1,95	0,01	0,96	0,12	1,26
0,91	1,97	0,02	1,06	0,12	1,44
1,54	2,00	0,02	1,25	0,12	1,73
2,23	2,27	0,02	1,43	0,12	1,83
2,35	3,16	0,02	1,62	0,13	1,88
2,41	3,48	0,03	1,83	0,12	1,90
2,45	3,73	0,04	1,93	3,68	1,93
2,53	3,84	0,19	1,94		
2,92	3,96	3,59	1,96		
3,23	4,20	6,30	1,98		
3,53	4,34	6,31	2,70		
3,75	4,44	6,37	2,74		
		6,61	3,47		
		7,55	3,93		
		9,06	4,24		
		9,79	4,27		

Le tracé des isothermes : pression d'hydrazine - composition (Figurés 11 et 12) à partir des résultats précédemment cités, permet de faire les constatations suivantes :

Pour $0 < \frac{N_2H_4}{LiBH_4} < 1$, la pression à l'équilibre est très faible et n'a pu être mesurée à l'aide du manomètre à huile utilisé.

Pour $1 < \frac{N_2H_4}{LiBH_4} < 2$, les isothermes 30°C et 50°C mettent

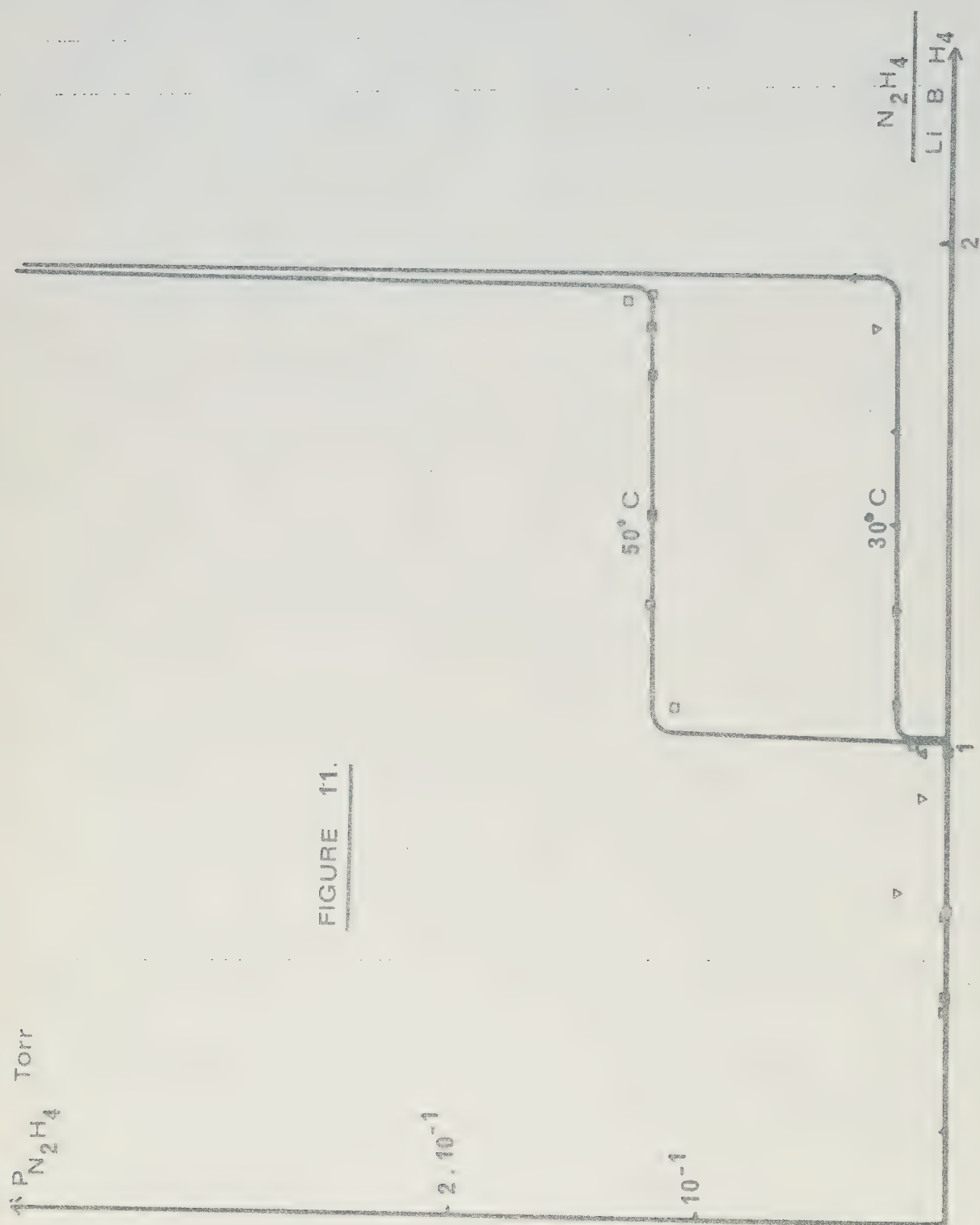
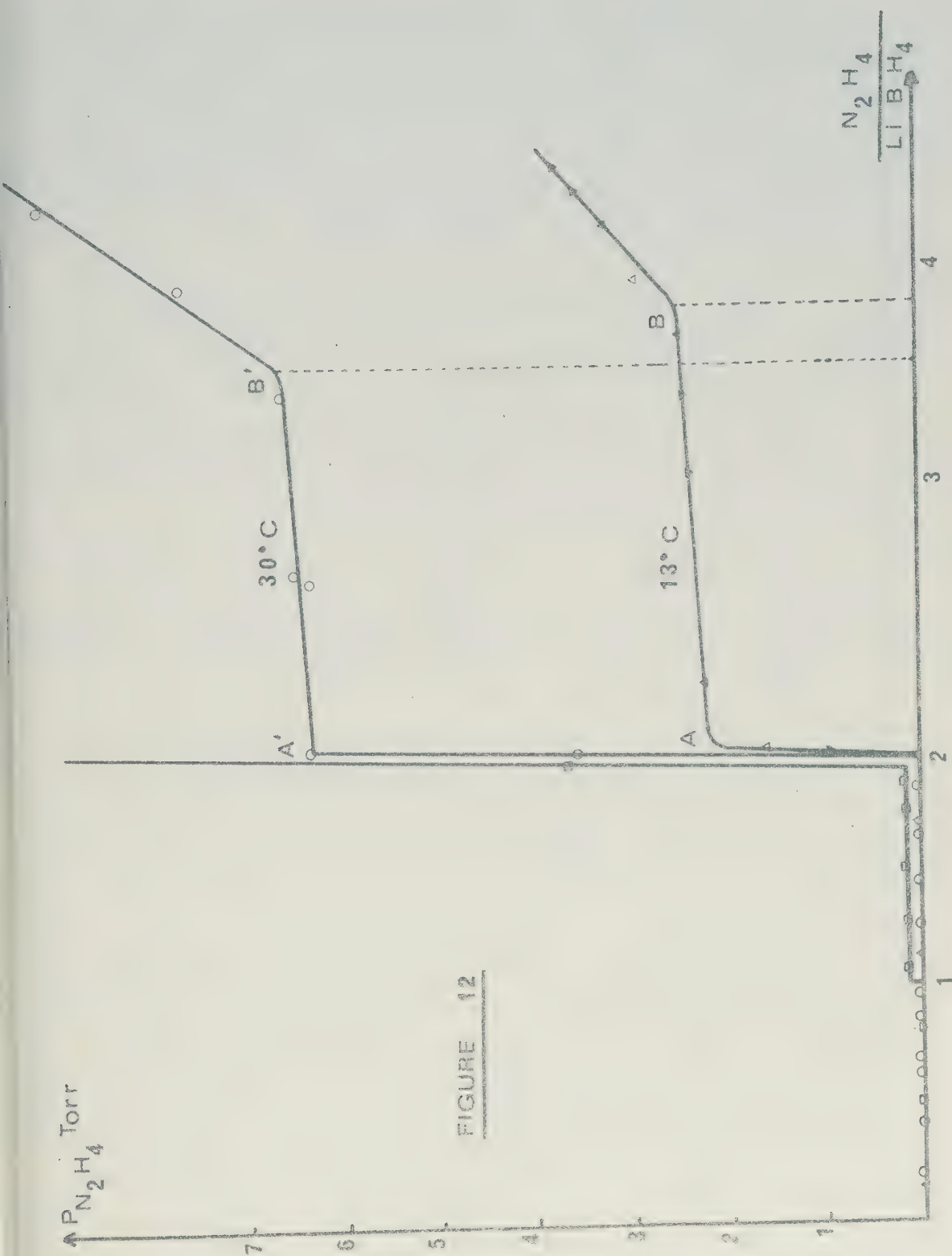


FIGURE 11.



en évidence des paliers de pressions à des valeurs qui sont respectivement 2.10^{-2} torr et $1,2.10^{-1}$ torr (13°C $P < 10^{-2}$ torr).

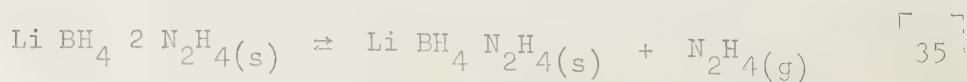
Pour $\frac{\text{N}_2\text{H}_4}{\text{Li BH}_4} > 2$. A 30°C un palier de pression vers 6,40 torr est observé se prolongeant jusqu'à une valeur de $n = 3,6$. Par contre à 13°C il est situé vers 2,30 torr et se termine au point correspondant à la formule $\text{Li BH}_4 \cdot 3,84 \text{N}_2\text{H}_4$. Au delà $P_{\text{N}_2\text{H}_4}$ croît linéairement en fonction de la composition. Il est alors à noter que le contenu de la nacelle est devenu liquide.

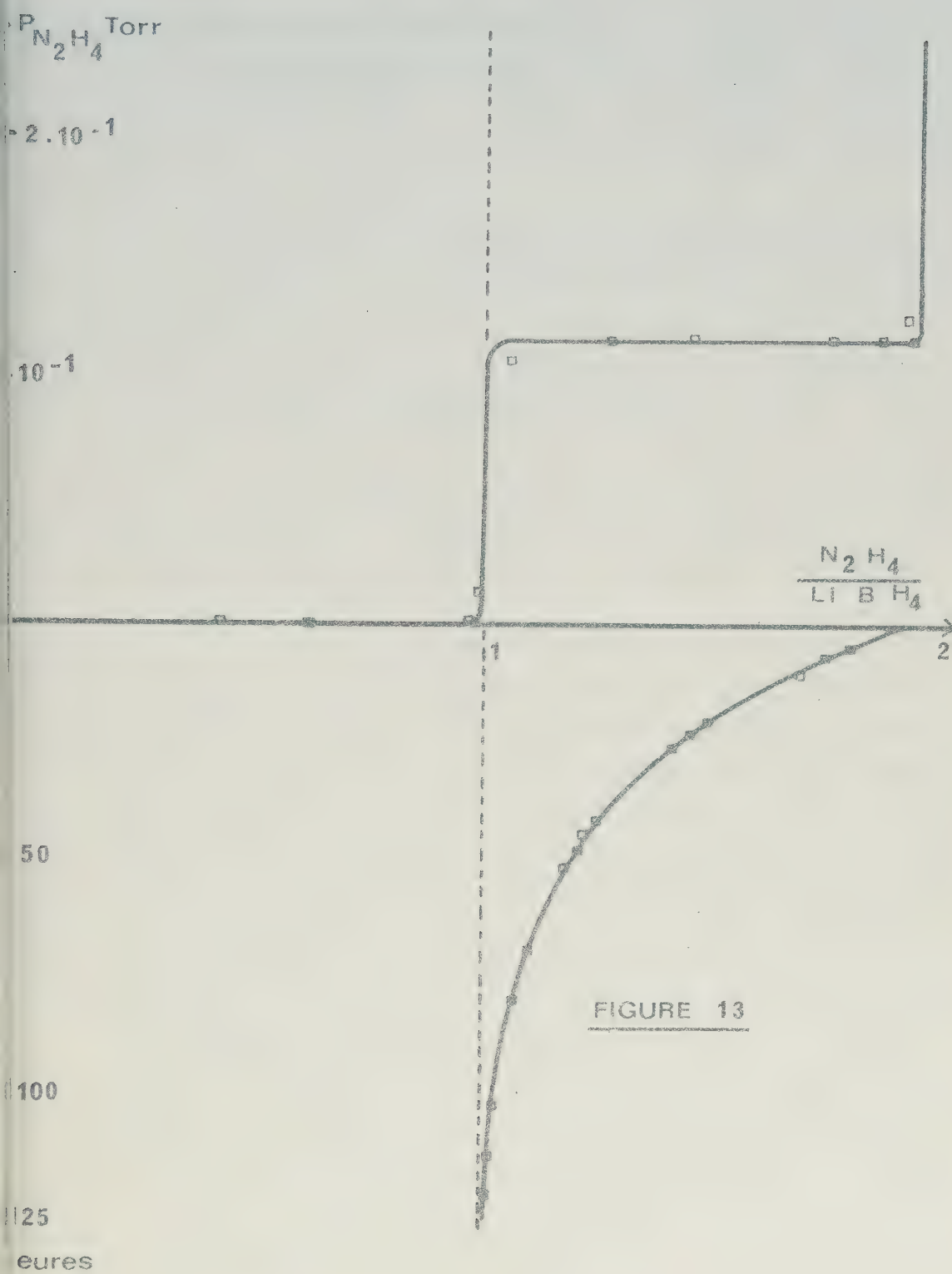
Avant d'interpréter ces résultats, il a paru intéressant de comparer les composés obtenus au terme de ces expériences avec les hydrazinates préparés au sein de l'éther. Pour cela, un échantillon est prélevé, à la fin de l'isotherme 50°C et soumis à l'analyse par diffraction des rayons X. Le diagramme résultant s'est alors révélé identique à celui du dihydrazinate.

Une deuxième isotherme à 50°C a ensuite été effectuée. Après obtention de $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$, celui-ci est soumis à un traitement sous 10^{-5} torr à température ambiante jusqu'à ce que la perte de poids corresponde exactement à la quantité d'hydrazine absorbée pendant le second palier de pression. La figure 13 illustre clairement cette expérience au terme de laquelle l'échantillon a, comme dans le cas précédent, été soumis à l'analyse par diffraction des rayons X. Le diagramme obtenu est alors identique à celui de $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$.

Il ressort donc de ces expériences que les deux premiers paliers obtenus pour $0 < n < 1$ et $1 < n < 2$ correspondent effectivement à la formation du mono- et dihydrazinate du borohydrure de lithium et les tensions de dissociation de ces composés sont données par la lecture de la pression à l'équilibre. Ainsi, pour le dihydrazinate $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$, les valeurs trouvées à 30°C et 50°C sont respectivement 2.10^{-2} torr et $1,2.10^{-1}$ torr.

Il est alors possible, à partir de ces résultats d'évaluer la chaleur de la réaction :





grâce à l'équation de Van't Hoff :

$$\frac{d \text{ Log } K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Sachant que $P_{N_2H_4} = K_p$ et en supposant ΔH constant dans le domaine étroit de température étudié, cette relation devient :

$$\text{Log } \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Le ΔH moyen trouvé est alors de l'ordre de 17 Kcal/mole.

Afin d'obtenir plus de précision sur ce résultat, il a été tenté d'effectuer des isothermes d'absorption à température plus élevée. Les expériences n'ont cependant pas abouti. En effet à 70°C l'action de l'hydrazine vapeur sur $LiBH_4$ conduit rapidement à la formation d'un composé pâteux et le dégagement d'hydrogène, déjà observé durant les opérations précédentes, devient trop important pour permettre des mesures significatives de la pression.

En ce qui concerne les paliers à 2,3 et 6,4 torr, obtenus respectivement à 13°C et 30°C (figure 12), il est à noter tout d'abord que leur longueur dépend de la température. D'autre part, pendant toute leur durée le contenu de la nacelle se liquéfie jusqu'à devenir limpide. Enfin, au delà de ces paliers, l'introduction d'hydrazine excédentaire conduit à une variation linéaire de la pression en fonction de la composition. Ces observations tendent à réfuter l'hypothèse de l'existence d'un composé d'addition liquide et de formule définie à ces températures. L'allure des isothermes semble par contre indiquer que durant les portions AB et A'B' (figure 12), le dihydrazinate se dissout progressivement dans l'excès d'hydrazine et les points anguleux B et B' correspondent à l'obtention de la solution saturée. Les pourcentages pondéraux en borohydrure de lithium sont alors respectivement de 15 % et 15,9 % à 13°C et 30°C. Ces valeurs très proches de celles indiquées dans la littérature (15,6 % à 25°C) montrent que la solubilité de $LiBH_4$ dans N_2H_4 augmente avec la température.

En conclusion, ces expériences ont permis, tout d'abord, d'apporter une confirmation supplémentaire de l'existence du mono- et dihydrazinate du borohydrure de lithium. D'autre part, les tensions de dissociation de $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$ ont pu être mesurées à 30°C et 50°C et sont respectivement de $2 \cdot 10^{-2}$ et $1,2 \cdot 10^{-1}$ torr ce qui correspond à une variation d'enthalpie de dissociation moyenne voisine de 47 Kcal/mole. Enfin, l'étude de ces isothermes d'absorption montre que la solubilité du borohydrure de lithium dans l'hydrazine croît avec la température.

IV.2. PREPARATION ET PROPRIETES DU DIMETHYLHYDRAZINATE Li BH_4



IV.2.1. Préparation et analyse

Compte-tenu de l'expérience acquise lors de la préparation des hydrazinates du type $\text{Li BH}_4 \cdot x \text{N}_2\text{H}_4$, l'obtention de composés d'addition avec la N-N diméthylhydrazine a été tentée en milieu solvant.

Le mode opératoire consiste à ajouter à une solution de titre connu de borohydrure de lithium dans l'éther anhydre, des quantités variables de N-N diméthylhydrazine. La réaction est effectuée sous agitation à température ambiante et conduit, en l'absence de dégagement gazeux, à la formation d'un précipité qui, après filtration de la solution est lavé à l'éther puis séché sous 10^{-1} torr. Plusieurs opérations ont été effectuées en faisant varier les quantités de réactifs $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2$ et Li BH_4 en présence. L'analyse quantitative des solides obtenus en utilisant successivement les rapports $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2/\text{Li BH}_4$ de 0,35; 1 et 2,5 a donné les résultats consignés dans le tableau IX ci-après.

TABLEAU IX

Opérations	$(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2$	Composés obtenus			
	Li BH_4	H/Li	B/Li	$(\text{CH}_3)_2\text{N-N H}_2/\text{Li}$	$\Sigma \%$
I	0,35	3,76	0,97	0,80	93
II	1	4,11	1,03	0,99	100
III	2,5	4,00	0,98	1,03	99

Il résulte de cette étude que le seul composé d'addition susceptible d'être formé par action de la N-N diméthylhydrazine sur Li BH_4 est le mono N-N diméthylhydrazinate du borohydrure de lithium de formule $\text{Li BH}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{N-N H}_2$. Ceci explique la présence constatée dans le filtrat étheré d'un excès de borohydrure de lithium ou de diméthylhydrazine asymétrique selon que le rapport $\frac{(\text{CH}_3)_2\text{N-N H}_2}{\text{Li BH}_4}$ initial est inférieur ou supérieur à 1.

IV.2.2. Propriétés du monodiméthylhydrazinate du borohydrure de lithium.

IV.2.2.1. Propriétés physiques et réactivité

Le N-N diméthylhydrazinate du borohydrure de lithium est un solide blanc, en poudre fine, manipulable à l'air sans danger. Déliquescent, il doit être conservé à l'abri de l'humidité. Sa densité mesurée à l'aide d'un pycnomètre dans le benzène ou le cyclohexane est voisine de 0,87. L'analyse par diffraction X (figure 14) conduit à l'obtention d'un diagramme caractéristique, différent, en particulier, de celui du borohydrure de lithium.

Réagissant violemment sur l'acide nitrique concentré, ce solide donne lieu en présence d'eau à un lent dégagement gazeux, accéléré lors d'une hydrolyse acide. Le volume actif est de $1095 \text{ cm}^3/\text{g}$.

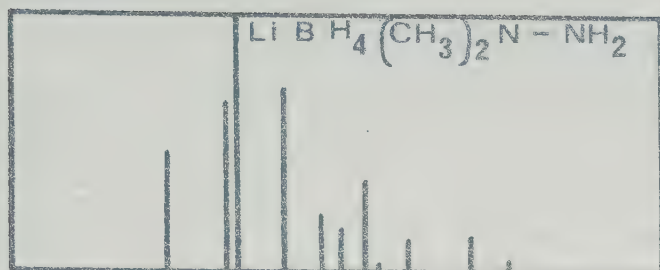


FIGURE 14

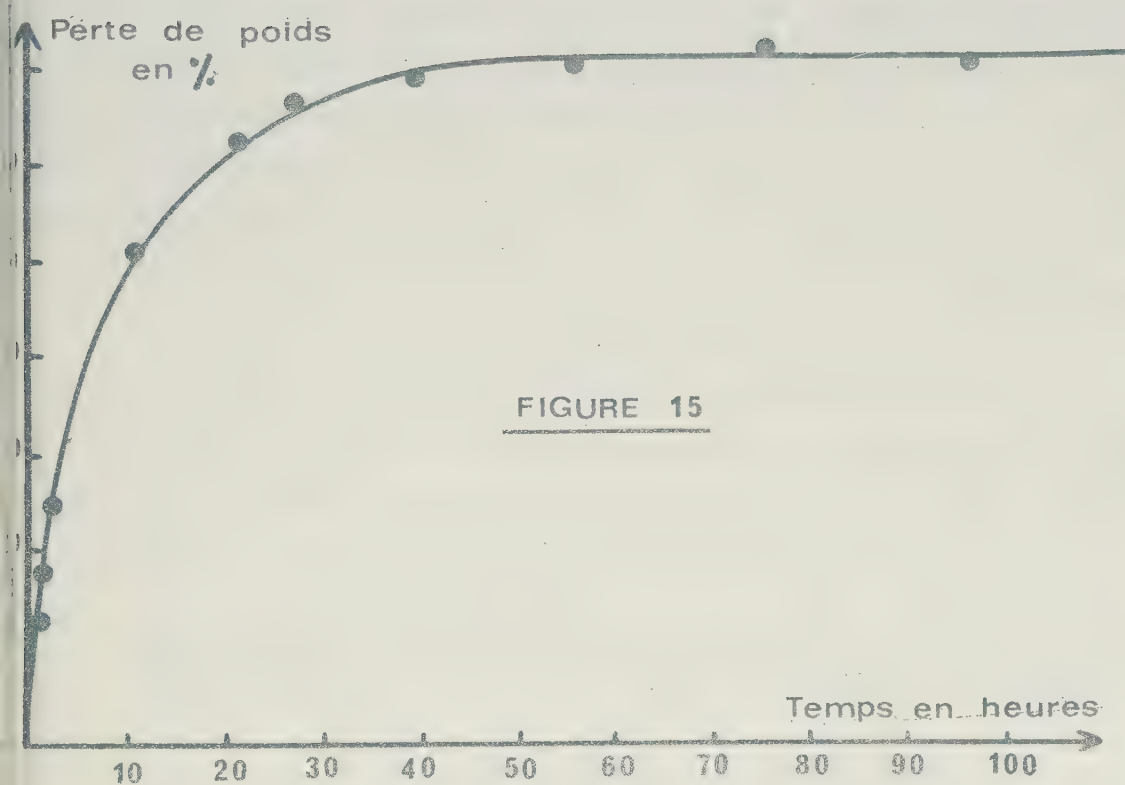


FIGURE 15

IV.2.2.2. Etude thermogravimétrique

Un échantillon de N-N diméthylhydrazinate du borohydrure de lithium préparé par l'opération III a été analysé par thermogravimétrie sous 10^{-5} torr à 30°C . La courbe ainsi obtenue, donnant la variation de poids en fonction du temps (figure 15) met en évidence une perte pondérale égale à 71,5 %. Cette dernière correspond sensiblement au départ de la molécule de $(\text{CH}_3)_2 \text{N-N H}_2$ initialement fixée sur le borohydrure de lithium. En effet le pourcentage en poids de diméthylhydrazine dans le composé initial est voisin de 73 %. Par ailleurs, le diagramme X du résidu de ce traitement est le même que celui du borohydrure de lithium pur.

Par analogie avec l'étude effectuée dans le cas des hydrazinates du borohydrure de lithium $\text{Li BH}_4 \text{ N}_2\text{H}_4$ et $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$, l'opération inverse a alors été effectuée qui consiste à partir de Li BH_4 pur, initialement placé dans la nacelle sous 10^{-5} torr à température ambiante et à introduire des quantités croissantes de $(\text{CH}_3)_2 \text{N-NH}_2$. La fixation de cette dernière sur Li BH_4 , suivie par l'augmentation de poids correspondante, se fait rapidement au début, puis ralentit progressivement par formation d'une croûte peu perméable à la diméthylhydrazine protégeant ainsi le borohydrure de lithium n'ayant pas encore réagi.

La tension de dissociation du N-N diméthylhydrazinate du borohydrure de lithium, dont l'existence est confirmée par les résultats précédents est très faible. De ce fait elle n'a pu être mesurée avec le dispositif expérimental utilisé pour ce travail.

IV.3. ACTION DE L'HYDRAZINE SUR LE N-N DIMETHYLHYDRAZINATE DU BOROHYDRURE DE LITHIUM.

Les résultats précédents ont montré que l'action sur le borohydrure de lithium de l'hydrazine non substituée conduit à l'obtention de deux composés d'addition solides ($\text{Li BH}_4 \text{ N}_2\text{H}_4$ et $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$) tandis que celle de la N-N diméthylhydrazine donne lieu à la formation d'un seul composé d'addition, également solide de formule $\text{Li BH}_4 (\text{CH}_3)_2 \text{N-N H}_2$.

Etant donnée la similitude constatée lors des études effectuées sur les deux types d'hydrazinates, il a paru logique de compléter ce travail en essayant de passer de l'un à l'autre directement par déplacement de l'hydrazine par la N-N diméthylhydrazine ou inversement.

L'appareillage utilisé pour cela est la thermobalance Mc Bain déjà décrite. Partant d'un échantillon de N-N diméthylhydrazinate du borohydrure de lithium placé dans la nacelle sous 10^{-1} torr à 30°C , il est procédé à l'introduction dans la balance de quantités d'hydrazine en phase vapeur variant selon les opérations. Deux courbes limites ont ainsi été obtenues, notées respectivement A et B et rapportées sur la figure 16, montrant la variation du pourcentage pondéral de réactifs fixés sur Li BH_4 [$(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2$ et N_2H_4] en fonction du temps. Il apparaît ainsi dans le premier cas (courbe A) que l'échantillon solide dont la composition initiale répond à la formule $\text{Li BH}_4 \cdot 2\text{N-N}(\text{CH}_3)_2$ dans lequel la diméthylhydrazine représente 73,5 % en poids évolue vers un composé dont le pourcentage pondéral constaté de réactif fixé sur Li BH_4 (58,7 %) et le diagramme X montrent qu'il s'agit du monohydrazinate $\text{Li BH}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ (Pourcentage théorique d'hydrazine 59,5 %).

De même lors de l'expérience de la courbe B, l'analyse par diffraction X du solide obtenu en fin d'opération au palier pondéral, conduit à attribuer à ce dernier la composition $\text{Li BH}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ du dihydrazinate du borohydrure de lithium (pourcentage d'hydrazine constaté 74 %, théorique 74,5 %).

Il ressort de ces résultats que l'hydrazine non substituée est capable à 30°C de déplacer la diméthylhydrazine du composé d'addition qu'elle forme avec Li BH_4 . Il est ainsi possible d'obtenir soit le mono-soit le dihydrazinate du borohydrure de lithium selon les quantités d'hydrazine utilisée. La pression de la phase gazeuse au-dessus de l'échantillon traité dans la balance reste effectivement constante lors de la formation de $\text{Li BH}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ (courbe A) et diminue dans le cas de la formation de $\text{Li BH}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ (courbe B). De plus l'expérience de la courbe A montre que la diméthylhydrazine n'a aucune action sur le monohydrazinate. Dans le cas contraire, le résidu serait, en effet, un mélange des deux types d'hydrazinates.

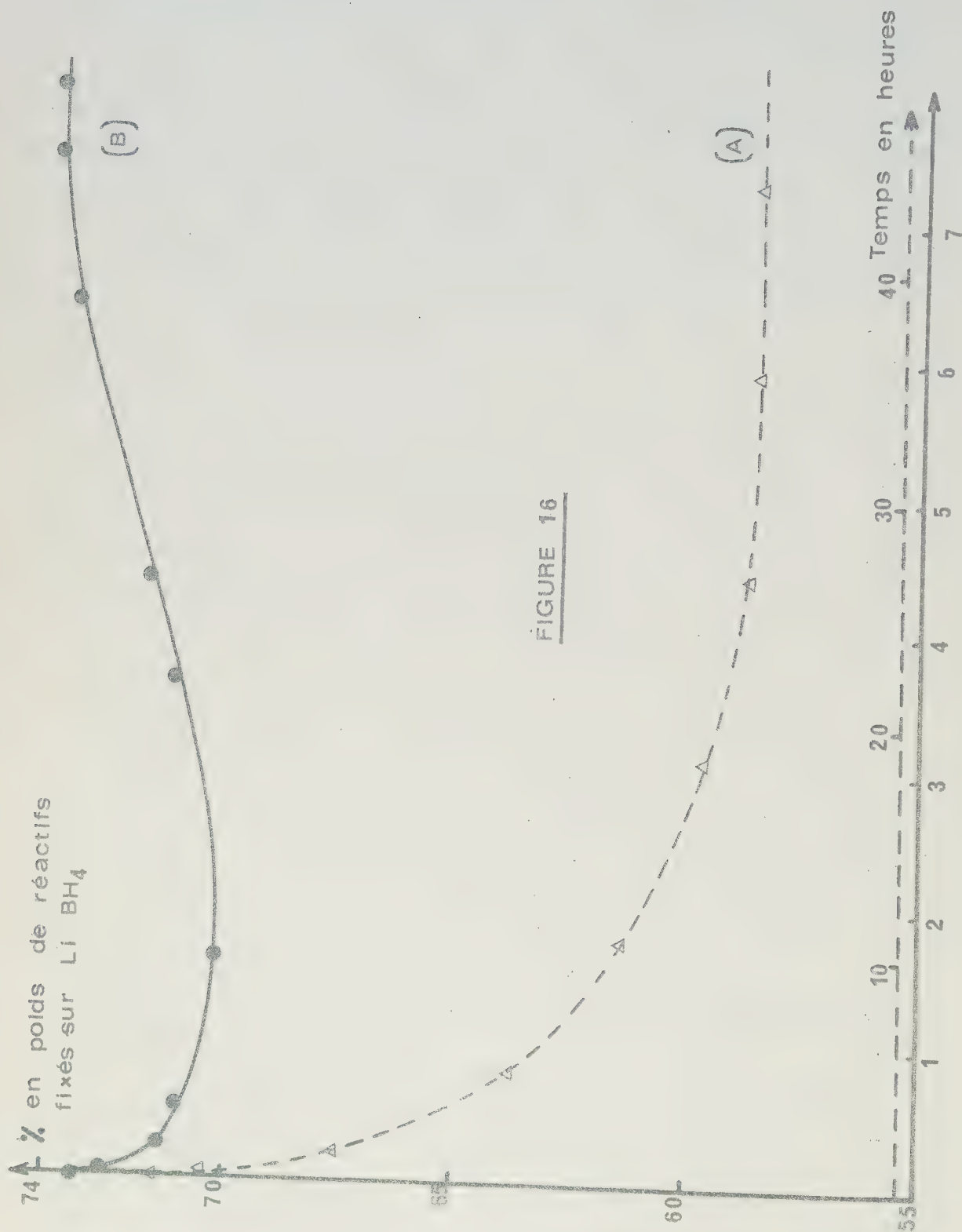


FIGURE 16

CHAPITRE V

PREPARATIONS ET PROPRIETES DES HYDRAZINATES DU BOROHYDRURE

D'ALUMINIUM

A cause de l'extrême réactivité du borohydrure d'aluminium vis-à-vis de l'air et de l'eau, les recherches effectuées en vue de l'obtention de composés d'addition avec l'hydrazine se sont avérées très délicates. En plus des précautions déjà prises lors de la manipulation du borohydrure de lithium, il a fallu utiliser un matériel de protection efficace contre les explosions particulièrement violentes et destructives qui eurent lieu au cours de ces travaux.

V.1. PREPARATIONS DES HYDRAZINATES

V.1.1. Etude préliminaire

Par analogie avec la préparation des hydrazinates du borohydrure de lithium, les premiers essais d'obtention d' $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ ont été tentés par action directe de l'hydrazine sur le borohydrure d'aluminium maintenu à -80°C . Si à cette température, aucun phénomène n'est observé, le réchauffement même très lent, du milieu réactionnel provoque dès -20°C une réaction violente. Le résidu est un solide brun qu'il n'a pas été possible d'analyser et dont l'aspect rappelle les produits formés lors de l'hydrolyse rapide du borohydrure d'aluminium. Les traces d'eau (0,5 %) contenues dans l'hydrazine et l'exothermicité de la réaction $\text{N}_2\text{H}_4 - \text{Al}(\text{BH}_4)_3$ sont vraisemblablement responsables de la dégradation brutale du borohydrure d'aluminium.

Afin de modérer l'influence de ces deux facteurs et d'obtenir ainsi des hydrazinates $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$, il a paru utile de stabiliser préalablement le borohydrure d'aluminium par formation d'un composé d'addition et de déplacer ensuite celui-ci par l'hydrazine. Les essais effectués au sein de l'éther éthylique, avec lequel $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ forme un étherate soluble, ont alors montré la possibilité d'obtenir ainsi, des hydrazinates solides dont la composition varie en fonction des quantités relatives de N_2H_4 et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ mises en présence. Le produit obtenu en utilisant un excès d'hydrazine est un solide pâteux qu'il est impossible de sécher par évacuation sous vide de pompe à palettes à température ambiante. D'autre

part un excès initial d'Al (BH₄)₃ entraîne dans le précipité, la présence d'éthérate qui ne peut être éliminé ultérieurement sous 10⁻¹ torr à 20°C. Toutefois ce procédé a permis d'isoler des solides en poudre fine et pratiquement exempts d'éther quand le rapport N₂H₄/Al était compris entre 3 et 4.

Dans le but de préparer des composés peu condensés en hydrazine et d'éviter la présence d'éther résiduel dans les produits isolés, un troisième type d'essais a été effectué. Il fait appel à l'isopentane (P_F = - 160°C, P_E = - 27,9°C) qui est d'une part un solvant du borohydrure d'aluminium avec lequel il ne forme aucun composé d'addition et qui d'autre part grâce à sa très grande volatilité est très facilement éliminé en fin d'expérience par simple évacuation sous vide. Le tableau X ci-après rassemble quelques résultats des analyses de solides isolés lors de plusieurs opérations.

TABLEAU X

Opérations	H/Al	B/Al	N ₂ H ₄ /Al	Σ %
I	11,70	2,99	4,46	98
II	11,85	3,05	4,28	97,5
III	11,30	2,80	4,13	97,5
IV	11,80	2,99	4,03	97,5
V	12,10	2,90	3,00	96,3
VI	11,70	2,86	3,10	97
VII	12,11	2,70	1,70	90

Au terme de ces premières expériences, il ressort donc qu'il est possible de synthétiser des hydrazinates Al (BH₄)₃ z N₂H₄ de condensations en hydrazine très variables. En effet le tableau précédent met en évidence l'existence de solides présentant des rapports N₂H₄/Al compris entre 1,70 et 4,50. Afin de préciser la nature de ces somposés, il s'est donc avéré nécessaire de procéder à une étude plus systématique de la réaction N₂H₄ - Al (BH₄)₃ au sein de l'isopentane.

V.1.2. Etude de la réaction $N_2H_4 - Al(BH_4)_3$

V.1.2.1. Appareillage et mode opératoire

Afin de déterminer la quantité d'hydrazine à additionner au borohydrure d'aluminium pour obtenir un rapport initial donné de réactifs $N_2H_4/Al(BH_4)_3$, il est procédé, lors de chaque opération, à l'établissement du titre de la solution résultant de la distillation de $Al(BH_4)_3$ dans l'isopentane. La figure 4 schématise l'appareillage utilisé à cet effet. Après dosage de l'aluminium, effectué sur un prélèvement de volume connu, la solution de borohydrure est refroidie à $-80^\circ C$ et l'hydrazine est ajoutée lentement à l'aide d'une seringue. Le mélange est ensuite réchauffé progressivement jusqu'à la température choisie pour l'expérience. Lorsque la réaction est terminée, l'isopentane est évacué par siphonnage et le précipité est lavé plusieurs fois (par l'isopentane) puis séché sous vide de pompe à palettes.

Lors de cette étude, il a été observé que l'hydrazine commençait à réagir vers $-20^\circ C$. De plus, les opérations n'ont jamais été effectuées à température supérieure à $0^\circ C$ afin d'éviter la dégradation des solides synthétisés par perte d'hydrogène.

V.1.2.2. Examen des résultats

Plusieurs opérations ont ainsi été effectuées en faisant varier le rapport initial $R = N_2H_4/Al(BH_4)_3$ et la durée de la réaction. Les conditions expérimentales correspondantes sont consignées dans le tableau XI ci-après ainsi que le rapport N_2H_4/Al représentant le nombre de molécules fixées par molécule de borohydrure d'aluminium dans chacun des hydrazinates isolés.

TABLEAU XI

Opérations	$R = \text{N}_2\text{H}_4/\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ initial	Température	Durée de la réaction	$\text{N}_2\text{H}_4/\text{Al}$ dans le solide iso
A	~ 4	-78 → 0°C	durée du réchauffe- ment	4,28
B	1	-78 → 0°C	durée du réchauffe- ment	3
C	2,5	- 20°C	1 h. 30	3,96
D	1	- 20°C	1 h. 30	3,40
E	0,8	-78 → -10°C	durée du réchauffe- ment	3,80
F	0,8	- 10°C	24 h.	1,5
G	0,7	- 10°C	24 h.	1,3
H	0,4	- 10°C	24 h.	1,1

Dans ces solides, le dosage d'hydrogène actif conduit à des rapports H/Al toujours très voisins de 12, valeur théorique attendue. Ceci confirme l'existence de composés d'additions entre N_2H_4 et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ non dégradés. Toutefois le rapport B/Al résultant de l'analyse des hydrazinates peu condensés en hydrazine est légèrement inférieur à la valeur théorique (B/Al = 3 dans le borohydrure d'aluminium), ainsi que la somme des pourcentages pondéraux des divers éléments et composés présents (H, B, Al et N_2H_4). Ces erreurs sont dues à un départ de diborane gazeux mis en évidence au moment de l'hydrolyse et qui réagit avec l'eau de la burette à gaz pour dégager son hydrogène actif. Cette dernière observation justifie le rapport H/Al proche de 12.

Le tableau XI précédent met en évidence dans l'action de l'hydrazine sur le borohydrure d'aluminium initial les résultats suivants :

- Les expériences F, G, H effectuées à la même température pendant une même durée montrent l'influence du rapport $R = \text{N}_2\text{H}_4/\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ de

réactif initialement en présence sur la composition de l'hydrazinate final.

Il ressort en effet de la comparaison de ces opérations, ainsi que de celles notées C et D que plus le rapport R est faible c'est-à-dire plus l'excès de borohydrure d'aluminium est important, plus la composition du solide élaboré est voisine de celle du monohydrazinate $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$.

- L'examen comparatif des expériences E et F effectuées en utilisant des rapports $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ identiques montre l'importance de la durée de mise en contact des réactifs. Pour une durée faible, il se forme un solide de formule proche de celle du tétrahydrazinate alors que pour une durée réactionnelle longue le composé isolé est voisin du monohydrazinate. Ce résultat est confirmé par les opérations A et C dans lesquels la réaction est effectuée en moins de deux heures et qui conduisent toutes deux au tétrahydrazinate, bien que le rapport $R = \text{N}_2\text{H}_4/\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ soit très inférieur à 4 dans le deuxième cas.

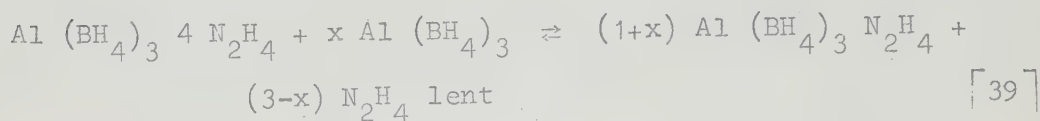
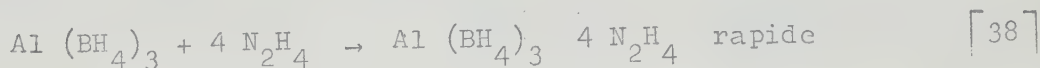
- Enfin les opérations B et E, dans lesquelles les rapports $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ sont voisins, semblent indiquer que plus la température de réactions est élevée plus la vitesse de formation du monohydrazinate est importante.

Il est ainsi possible de conclure que l'action de l'hydrazine sur le borohydrure d'aluminium dans l'isopentane donne lieu, dans un premier stade, à la formation du tétrahydrazinate $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4 \text{N}_2\text{H}_4$, quelles que soient les quantités respectives des réactifs initialement mis en présence ($R = 4$ ou R inférieur à 4).

Au fur et à mesure que la réaction se produit et lorsque le borohydrure d'aluminium est en excès par rapport à N_2H_4 ($R < 4$) le tétrahydrazinate réagit sur $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ pour former le monohydrazinate $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$. Cette transformation est d'autant plus rapide que l'excès initial en borohydrure est plus important.

Interprétation de la réaction

Les résultats précédents peuvent être interprétés par l'existence d'un équilibre de formation du monohydrazinate du borohydrure d'aluminium à partir du tétrahydrazinate produit par la réaction de N_2H_4 sur $Al (BH_4)_3$



avec $x = 1$ ou 2 .

Ce processus réactionnel, par les conséquences qu'il entraîne, est en effet en accord d'une part avec les conclusions de l'étude de l'action de l'hydrazine sur le borohydrure d'aluminium en fonction du rapport $R = N_2H_4 / Al (BH_4)_3$, des quantités initiales de réactifs et de leur temps de mise en contact, d'autre part avec la constatation expérimentale de la transformation possible d'un composé de condensation en N_2H_4 inférieure à 4 (N_2H_4 / Al voisin de 2) en tétrahydrazinate $Al (BH_4)_3 \cdot 4 N_2H_4$. Ainsi compte tenu de l'hypothèse consistant à admettre que l'établissement de l'équilibre [39] est lent par rapport à la réaction [38] il ressort bien que :

- L'action de N_2H_4 sur $Al (BH_4)_3$ conduit à l'obtention du tétrahydrazinate. Plus le temps de contact de ce dernier avec l'excès de borohydrure d'aluminium est long, plus la quantité de monohydrazinate formé est importante, c'est-à-dire que le solide en fin d'opération a une formule d'avantage voisine de $Al (BH_4)_3 \cdot N_2H_4$.

- La fraction du monohydrazinate dans le composé final augmente avec l'excès de borohydrure d'aluminium initialement introduit par rapport à l'hydrazine additionnée (R faible). Cet excès d' $Al (BH_4)_3$ au contact du tétrahydrazinate entraîne effectivement un déplacement de l'équilibre [39] vers la formation du monohydrazinate.

- La mise en présence d'hydrazine avec le monohydrazinate $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \text{N}_2\text{H}_4$, conduit à l'obtention du tétrahydrazinate par déplacement de l'équilibre [39] vers la gauche et consommation simultanée par la réaction [38] du borohydrure d'aluminium alors formé. Ce dernier point est vérifié par les résultats d'une expérience ayant consisté à faire réagir de l'hydrazine sur un échantillon d'hydrazinate, de composition globale $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 2,2 \text{N}_2\text{H}_4$, placé au sein de l'isopentane à -10°C pendant 6 heures. Le solide recueilli en fin d'opération répond à la formule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 4,3 \text{N}_2\text{H}_4$ et présente, par ailleurs, un spectre d'absorption I.R. identique à celui du tétrahydrazinate.

Composés de condensation en hydrazine supérieure à 4

Les expériences relatées ci-dessus ont été effectuées en utilisant un rapport $R = \text{N}_2\text{H}_4 / \text{Al}(\text{BH}_4)_3$ inférieur ou égal à 4. En utilisant des quantités relatives de réactifs N_2H_4 et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ différents ($R > 4$), les produits obtenus sont d'autant plus pâteux que l'excès d'hydrazine par rapport à la formation du tétrahydrazinate est plus important. Une opération faite avec un rapport R égal à 6 a permis d'isoler à l'état solide un composé de formule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 6 \text{N}_2\text{H}_4$. Ce dernier se liquéfie progressivement à température ambiante sous atmosphère inerte jusqu'à devenir en quelques heures un liquide très visqueux. L'étude thermogravimétrique de cet hexahydrazinate a alors été effectuée et est rapportée dans le paragraphe suivant. Ce résultat ainsi que les constatations précédentes indiquent une dissolution du tétrahydrazinate dans un excès d'hydrazine. L'hexahydrazinate qui constitue une étape de cette dissolution présenterait des liaisons hydrogène expliquant ainsi le retard à la fusion signalée précédemment.

V.2. PROPRIETES

V.2.1. Propriétés physiques et réactivité

Les hydrazinates du borohydrure d'aluminium dont l'existence a été mise en évidence au cours de ce travail répondent à la formule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 z \text{N}_2\text{H}_4$ dans laquelle $z = 1$ ou 4. Ce sont des

solides se présentant sous forme de poudres blanches très fines, amorphes aux rayons X. Très réactifs, ces composés s'enflamment spontanément au contact de l'eau liquide et explosent en présence d'acide nitrique concentré. Bien que tous deux présentent un caractère réducteur, le monohydrazinate s'oxyde beaucoup plus rapidement que le tétrahydrazinate sous atmosphère d'oxygène à température ambiante, comme le montrent les expériences thermogravimétriques rapportées dans un paragraphe suivant.

V.2.2. Stabilité

V.2.2.1. Etude du tétrahydrazinate

Afin d'étudier la stabilité du tétrahydrazinate du borohydrure d'aluminium, l'évolution de ce composé a été suivie tout d'abord à température ambiante dans les conditions normales de stockage puis par thermogravimétrie sous 10^{-5} torr.

Evolution du tétrahydrazinate dans les conditions normales de stockage.

Pour procéder à cette étude, un composé répondant à la formule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4,1 \text{N}_2\text{H}_4$ est maintenu pendant plusieurs jours à température ambiante sous atmosphère confinée d'azote sec et des prélèvements effectués à différents intervalles de temps sont soumis à l'analyse quantitative. Les résultats des dosages montrent alors que, au cours du temps, le rapport H/Al qui initialement est égal à 11,30 passe à 10,5 au bout de 24 heures et atteint la valeur 9,9 au terme de l'expérience (20 jours). Il ressort donc que le tétrahydrazinate évolue à température ambiante avec perte d'hydrogène. De plus, il semble que le rapport H/Al tende vers une valeur voisine de 9, ce qui correspondrait au départ d'un atome d'hydrogène par atome de bore, soit à une perte de poids proche de 3 %.

La nature du dégagement gazeux a par ailleurs été vérifiée par spectrographie de masse. Pour cela, l'échantillon d'hydrazinate est placé dans une enceinte, isolée, sous vide est munie d'un manomètre à mercure. Une élévation lente de la pression est alors

observée et la phase gazeuse est analysée. Elle contient 99 % d'hydrogène et 0,8 % d'un gaz de masse molaire 28 (vraisemblablement de l'azote).

Thermogravimétrie sous 10^{-5} torr

Un prélèvement d'hydrazinate de formule initiale $Al (BH_4)_3 \cdot 4,5 N_2H_4$ est placé dans une balance Mc Bain sous 10^{-5} torr à température ambiante. Le palier pondéral est atteint au bout de 196 heures lorsque ce solide a perdu 12 % de son poids. En retenant les 3 % attribuables au départ d'hydrogène, il est alors constaté que les 9 % restant correspondent au départ de l'hydrazine excédentaire par rapport au composé $Al (BH_4)_3 \cdot 4 N_2H_4$.

Le tétrahydrazinate du borohydrure d'aluminium, stable à basse température (conservé à $-20^\circ C$ aucune évolution n'est observée) se dégrade donc lentement à $25^\circ C$ en donnant lieu uniquement à un dégagement d'hydrogène.

Traité ensuite à $80^\circ C$ sous 10^{-5} torr, après stabilisation de la perte de poids obtenue au bout de 72 heures, il conduit à un solide dont l'analyse révèle le départ supplémentaire d'hydrogène ($H/Al = 5,9$) et d'hydrazine (N_2H_4/Al voisin de 3,4). Par analogie avec d'autres composés d'addition entre les borohydrures de chrome et de cobalt d'une part et l'ammoniac d'autre part, signalés dans la littérature (86), le tétrahydrazinate se dissocierait partiellement selon un processus complexe donnant lieu au départ d'hydrogène et d'hydrazine et à la formation d'hydrazine monoborane. Dans les conditions de l'expérience cette dernière se décomposerait à son tour en formant l'hydrazine diborène selon l'équation suivante :



Enfin, le résidu solide obtenu après chauffage du tétrahydrazinate du borohydrure d'aluminium jusqu'à $200^\circ C$ présente la couleur signalée par PARRY et Coll. (86) pour le produit résultant de la dégradation des ammoniacates des borohydrures de cobalt ou de chrome.

Oxydabilité du tétrahydrazinate

Le tétrahydrazinate est peu oxydable. En effet par traitement de ce dernier $[Al (BH_4)_3 \cdot 4,1 N_2H_4]$ sous courant d'oxygène sec à 25°C pendant 5 heures, le gain de poids observé n'est que de 2,5%.

V.2.2.2. Etude de composés peu condensés en hydrazine

Thermogravimétrie sous 10^{-5} torr

Une étude analogue à celle effectuée sur le tétrahydrazinate a été conduite sur un composé d'addition de composition $Al (BH_4)_3 \cdot 1,5 N_2H_4$. Sous 10^{-5} torr, il perd à 25°C 4,5 % de son poids et à 80°C, 10,6 %. L'analyse du résidu montre que l'évolution s'est faite avec dégagement d'hydrogène, avec en outre une perte de bore (B/Al initial 2,70, B/Al final 2,4). Il semble logique d'admettre, dans ce cas, le départ de diborane dû au caractère $Al (BH_4)_3$ nettement marqué dans le monohydrazinate ainsi qu'il est signalé dans l'étude structurale de ce composé.

Oxydabilité

Contrairement au tétra hydrazinate, le monohydrazinate est très réducteur. L'analyse thermogravimétrique (figure 17) sous faible débit d'oxygène à 25°C met en évidence tout d'abord une perte de poids voisine de 3 % durant les premières minutes de l'expérience, suivie d'un gain égal à 70 % en poids lorsque le palier pondéral est atteint. Un dégagement de diborane a été détecté à l'odeur et confirmé par analyse de la solution acide dans laquelle barbotait les gaz sortant de la balance. Le spectre d'absorption I.R. du résidu solide de cette expérience montre outre la liaison B-O dans le domaine 1400 cm^{-1} (7μ), la présence résiduelle de liaisons B-H vers 2400 cm^{-1} ($4,2 \mu$). (Figure 18).

V.2.2.3. Analyse thermogravimétrique de l'hexahydrazinate.

L'hexahydrazinate isolé à l'état solide à température ambiante et mentionné précédemment lors de l'étude de la réaction

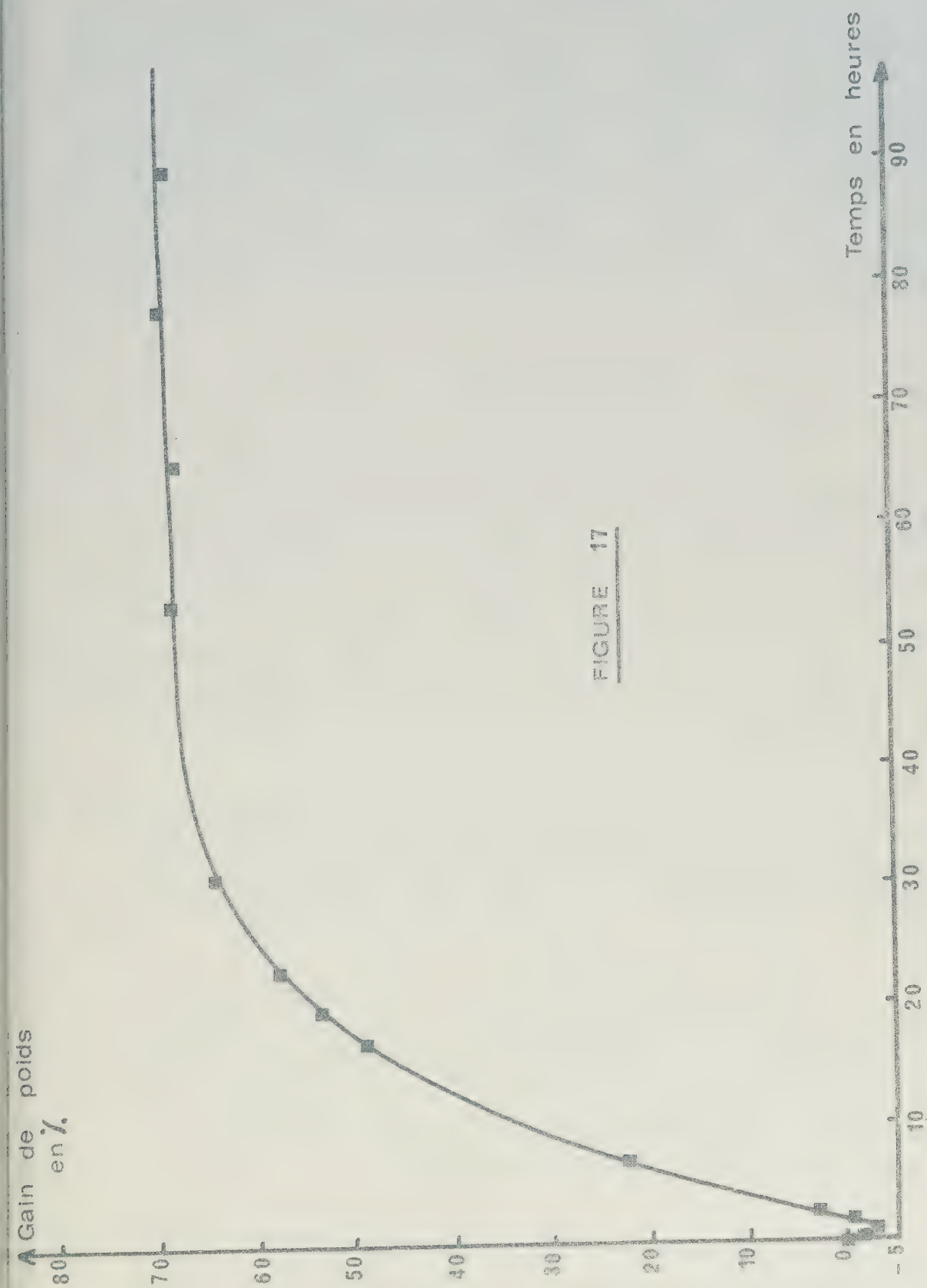


FIGURE 17

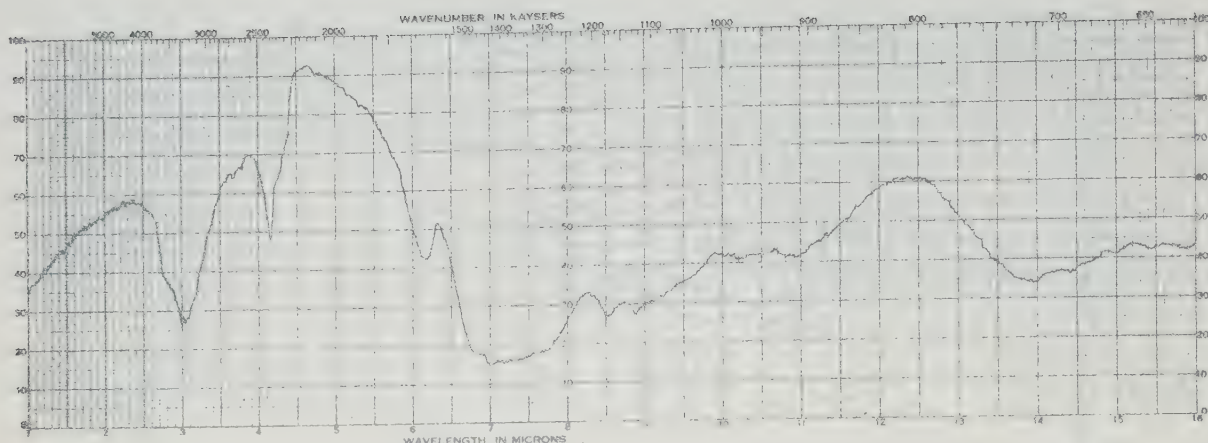


FIGURE 18

$\text{N}_2\text{H}_4 - \text{Al}(\text{BH}_4)_3$ a été analysé par thermogravimétrie. Placé dans la balance sous 10^{-5} torr à 25°C , il subit une perte de poids égale, au palier pondéral à 25,7 % du composé initial et correspondant à la formation du tétrahydrazinate par dégagement de deux moles d'hydrazine. (Perte théorique 26,3 %). Ce résultat est confirmé par l'identité des spectres d'absorption I.R. du résidu obtenu d'une part, du tétrahydrazinate d'autre part.

En conclusion, les travaux rapportés dans le présent chapitre ont permis de mettre en évidence l'existence de deux hydrazinates solides du borohydrure d'aluminium : le mono et le tétrahydrazinate de formules respectives $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4 \text{N}_2\text{H}_4$.

De plus, il ressort de l'étude préparative que, au sein de l'isopentane, la réaction $\text{N}_2\text{H}_4 - \text{Al}(\text{BH}_4)_3$ conduit dans un premier stade à la formation du solide le plus condensé en hydrazine $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4 \text{N}_2\text{H}_4$ et que celui-ci, en présence d'un excès de borohydrure d'aluminium peut donner naissance à la formation selon un équilibre réversible à la formation du monohydrazinate.

Enfin ces composés stables à basse température (-20°C) sous atmosphère d'azote, réagissent violemment sur l'eau, et sont d'autant plus oxydables que la teneur en hydrazine est plus faible.

CHAPITRE VI

ETUDE PAR ABSORPTION INFRA-ROUGE DES HYDRAZINATES

SYNTHETISES

Dans le but de déterminer la nature des liaisons qui interviennent entre les borohydrures et l'hydrazine pure ou substituée et de proposer ainsi des structures pour les hydrazinates synthétisés, nous avons fait appel à la spectrophotométrie d'absorption Infra-Rouge. Nous commençons par rappeler quelques données bibliographiques et nous examinons ensuite les spectres des différents composés d'addition obtenus au cours de ce travail. Comme il a été signalé précédemment, cette étude a été faite entre 5000 et 667 cm^{-1} à l'aide du spectrophotomètre BECKMANN de type I.R.4.

VI.1. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

VI.1.1. Hydrures de bore

Les principaux types de liaisons susceptibles d'intervenir dans les hydrures de bore sont les liaisons B-H et les ponts hydrogène B-H...M.

Dans le cas général les bandes d'absorption intenses observées entre 2600 et 2200 cm^{-1} d'une part et vers 1100 cm^{-1} d'autre part sont attribuables respectivement aux vibrations de valence et de déformation B-H. Toutefois selon la structure plus ou moins covalente ou ionique du composé, la fréquence B-H varie légèrement. Simultanément il apparaît ou disparaît des absorptions dues aux liaisons hydrogène B-H...B. Le tableau XII ci-après rassemble quelques données (87) concernant le diborane et les borohydrures d'aluminium de lithium et de sodium.

TABLEAU XII

	B_2H_6	$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	LiBH_4	NaBH_4
	Tendance croissante à se comporter comme l'ion BH_4^-			
Vibrations de valence BH				
antisymétrique	2614	2559	2320	2270
symétrique	2522	2493	2404-2245	2380-2150

TABLEAU XII (suite)

	B_2H_6	$Al(BH_4)_3$	$LiBH_4$	$NaBH_4$
	Tendance croissante à se comporter comme l'ion BH_4^- $\rightarrow$			
Ponts hydrogène	1980-1851 1600	2220-2000 1480	pas de bande d'absorption	pas de bande d'absorption
Vibrations de déformations $B-H_2$				
dans le plan	1175	1114	1096	1080
hors du plan	974	978		

L'analyse de ce tableau montre qu'en passant du composé covalent B_2H_6 au composé ionique $NaBH_4$, les fréquences de vibrations de valence B-H diminuent ($2614-2522\text{ cm}^{-1}$ pour B_2H_6 , $2559-2493\text{ cm}^{-1}$ pour $Al(BH_4)_3$, et $2380-2215\text{ cm}^{-1}$ pour $NaBH_4$). De plus, les bandes attribuées aux liaisons hydrogène n'apparaissent que dans les molécules essentiellement covalentes et se situent dans deux domaines d'une part vers 1900 cm^{-1} pour B_2H_6 et vers 2100 cm^{-1} pour $Al(BH_4)_3$ et d'autre part à 1600 et 1480 cm^{-1} pour ces mêmes composés. Il faut alors noter que dans le premier cas (domaine $2100-1900\text{ cm}^{-1}$) le déplacement a lieu vers les fréquences élevées alors que dans le second domaine ($1600-1480\text{ cm}^{-1}$); il se fait vers les basses fréquences lorsque le caractère ionique augmente.

A partir de ces constatations, il a alors été suggéré (87) que l'on pouvait considérer les deux vibrations, B-H et ponts hydrogène, situées respectivement pour le diborane à 2614 et 1900 cm^{-1} , comme des vibrations provenant de la dégénérescence de l'ion BH_4^- . Cette hypothèse est en accord avec l'observation de l'évolution de la géométrie des groupements BH_4 quand le caractère covalent augmente dans des molécules telles que $Al(BH_4)_3$ et B_2H_6 .

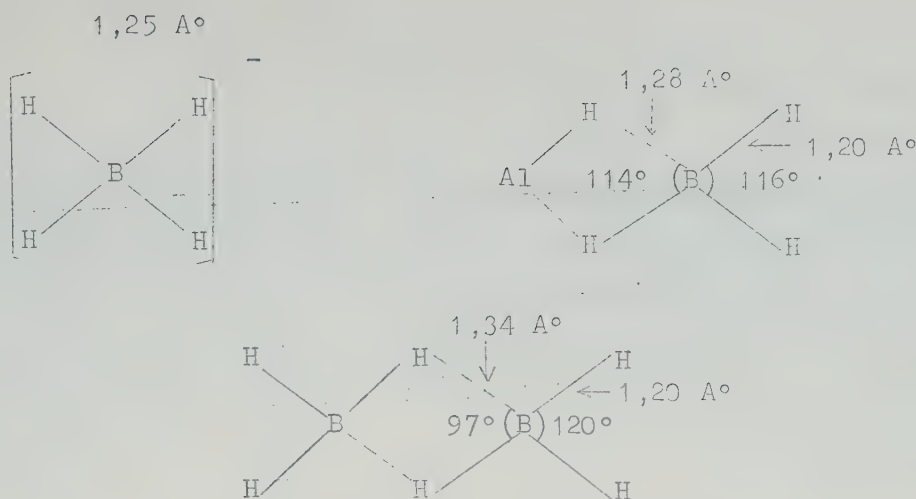


FIGURE 19

Géométrie des groupements BH₄ dans BH₄⁻, Al(BH₄)₃ et B₂H₆.

VI.1.2. Hydrazine et N-N diméthylhydrazine

Le spectre d'absorption Infra-Rouge de l'hydrazine dans le domaine 5000-670 cm⁻¹ a fait l'objet de nombreuses publications (88). Afin de pouvoir utiliser ces données pour l'interprétation des spectres des hydrazinates synthétisés nous rapporterons ici les principales bandes observées pour N₂H₄ solide.

A 3315 et 3204 cm⁻¹ apparaissent les bandes de vibrations de valence antisymétriques et symétriques ν (N-H). Les déformations δ S (NH₂) et δ as. (NH₂) conduisent à des absorptions à 1618 et 1320 cm⁻¹. Les pics à 1124 et 1075 cm⁻¹ sont attribuables aux vibrations ρ (NH₂). Enfin la liaison N-N vibre vers 885 cm⁻¹.

VI.1.2.1. N-N diméthylhydrazine

Le spectre Infra-Rouge de la N-N diméthylhydrazine a été étudié par J.R. DURIG et W.C. HARRIS (89) dans le domaine 4000-33 cm⁻¹. Il s'avère beaucoup plus complexe que celui de l'hydrazine à cause de la présence supplémentaire par rapport à cette dernière de liaisons C-H et C-N. Afin d'éviter d'énumérer les nombreuses bandes observées, nous avons consigné les fréquences et leurs

attributions dans le tableau XIV à coté de celles du monodiméthylhydrazinate du borohydrure de lithium.

VI.2. SPECTRES D'ABSORPTION INFRA-ROUGE DES HYDRAZINATES SYNTHETISES

VI.2.1. Borohydrure de lithium

VI.2.1.1. Hydrazinates $\text{Li BH}_4^- \text{N}_2\text{H}_4$ et $\text{Li BH}_4^- 2 \text{N}_2\text{H}_4$

Les spectres d'absorption Infra-Rouge du mono et du dihydrazinate du borohydrure de lithium sont rapportés sur la figure 20. Un premier examen permet de constater que dans les deux cas, les bandes observées (Tableau XIII) sont les mêmes en ce qui concerne leur position, mais certaines d'entre elles présentent cependant une intensité moindre pour le composé le moins condensé en hydrazine.

TABLEAU XIII

BH_4^-	N_2H_4 (solide)	$\text{Li BH}_4^- \text{N}_2\text{H}_4$	$\text{Li BH}_4^- 2 \text{N}_2\text{H}_4$	Attributions
	3315	3300	3300	$\nu (\text{N-H})$
	3204	3200	3200	
2360		2395	2395	
2270		2290	2290	$\nu (\text{B-H})$ dans l'ion BH_4^-
2215		2220	2225	
	1618	1615	1620	$\delta_{\text{as}} (\text{NH}_2)$
		1490	1500	
		1345	1350	
	1320	1295	1300	$\delta_{\text{s}} (\text{NH}_2)$
1115	1124	1130	1130	$\delta (\text{BH}_3)$
	1075	1095	1090	$\rho (\text{NH}_2)$
		930	930	
	985	915	915	$\nu (\text{N-N})$

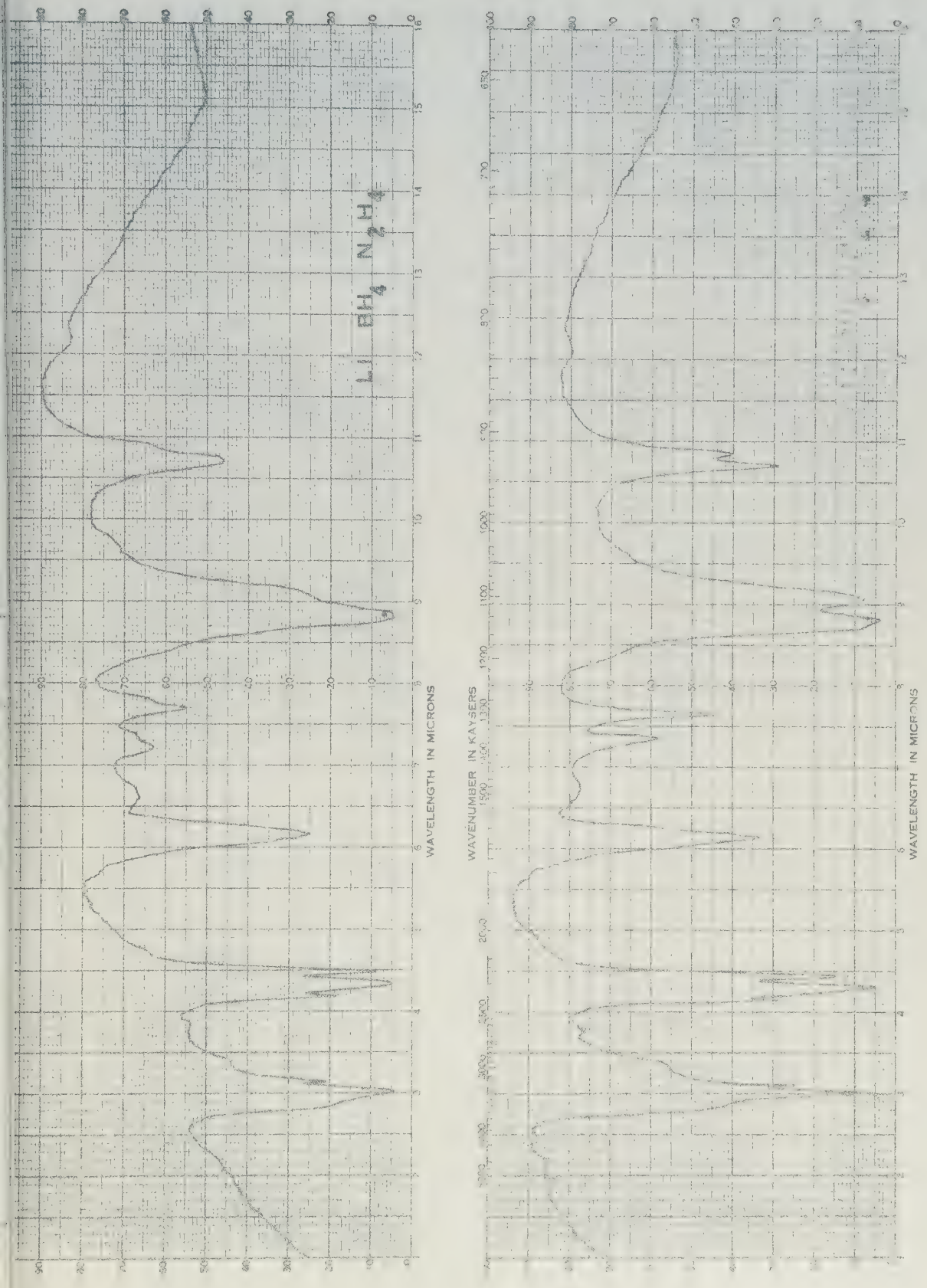


FIGURE 20

Les absorptions observées entre 2400 et 2200 cm^{-1} sous forme de triplet et vers 1120 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations de valence et de déformation B-H et sont caractéristiques de la présence de l'ion BH_4^- dans les hydrazinates synthétisés. Ce résultat est mis en évidence par l'analogie de ces bandes avec celles présentées par E.H. CCKER et B.H. CAMPBELL (90) pour l'ion BH_4^- et rapportées sur la figure 21.

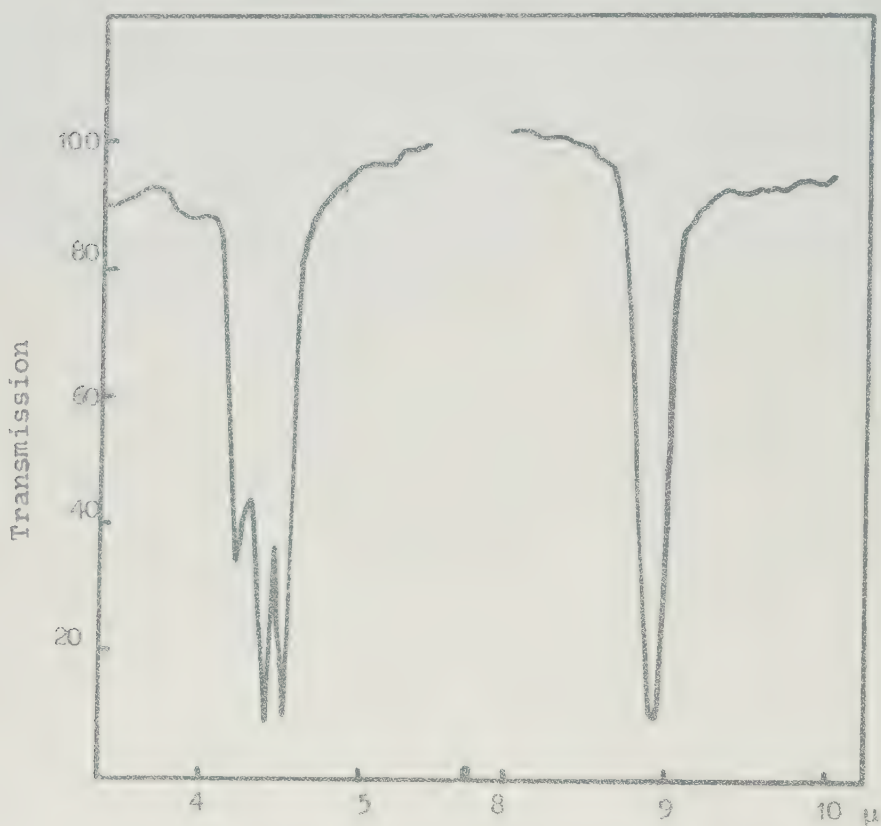


FIGURE 21

Spectre Infra-Rouge de BH_4^- dans K Br

En ce qui concerne la liaison N-H, le problème devient plus complexe à cause du grand nombre de modes de vibrations possibles dans l'hydrazine. Toutefois les absorptions à 3300 et 3200 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} proviennent certainement des vibrations de valence et de déformation N-H. Il reste alors trois bandes à 1345 , 1295 et 1095 . Très importantes dans le dihydrazinate, elles subissent une diminution

très nette d'intensité dans le spectre du monohydrazinate et sont dues vraisemblablement aux vibrations δ_s (NH_2) et ρ (NH_2). En effet celles-ci apparaissent vers 1320 et 1075 cm^{-1} dans N_2H_4 solide.

Enfin, la liaison N-N qui vibre vers 885 cm^{-1} dans l'hydrazine et à 912 cm^{-1} dans $\text{BH}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ (91) est responsable du pic situé à 915 cm^{-1} .

Il ressort de l'examen des spectres obtenus que les bandes observées correspondent sensiblement à la superposition de celles de l'ion BH_4^- et de celles de l'hydrazine. Il semble donc peu probable que la fixation de cette dernière au borohydrure de lithium soit due à l'existence d'une liaison de coordinence $\text{N} \rightarrow \text{B}$ comme c'est le cas dans l'hydrazine monoborane $\text{BH}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ où le bore joue le rôle d'accepteur et l'azote celui de donneur d'électrons. Cette liaison devrait en effet provoquer une absorption vers 750 cm^{-1} . De plus un tel mode de fixation est incompatible avec le maintien de la structure BH_4^- , car, si dans le groupement BH_3 , il manque un doublet électronique, l'ion BH_4^- , lui, est saturé et l'apport supplémentaire d'une ou deux paires d'électrons devrait provoquer sa dissociation. La similitude des bandes observées dans les spectres des hydrazinates du borohydrure de lithium avec celles de BH_4^- ne peut laisser supposer un tel phénomène.

Il est alors plus logique de proposer pour les hydrazinates une structure comparable à celle de nombreux hydrates et ammoniacates. L'hydrazine, molécule polaire, serait fixée, non pas au bore, mais au cation Li^+ par une liaison de type électrostatique. Les complexes ainsi formés, sont, en effet, d'autant plus stables que la charge de l'ion positif augmente et que son rayon décroît. Li^+ étant d'une part très électropositif et d'autre part très petit, ce type de liaison est donc favorisé. Enfin, la chaleur de formation du dihydrazinate à partir du monohydrazinate, calculée lors de la mesure des pressions de dissociations (environ -17 Kcal/mole) est dans le domaine des énergies de liaison de type électrostatique.

VI.2.1.2. N-N diméthylhydrazinate Li BH₄ H₂N-N(CH₃)₂

Le spectre du N-N diméthylhydrazinate du borohydrure de lithium est rapporté sur la figure 22. Afin de faciliter son interprétation nous avons enregistré et reproduit celui de la N-N diméthylhydrazine en phase liquide. Le tableau XIV, ci-après rassemble les fréquences des différentes absorptions observées.

TABLEAU XIV

$\text{H}_2\text{N-N(CH}_3)_2$ liquide	$\text{H}_2\text{N-N(CH}_3)_2$ solide	BH_4^-	$\text{Li BH}_4 \text{ H}_2\text{N-N(CH}_3)_2$ solide	Attributions
3311	3260		3280	v (N-H)
3206	3230		3150	
3132	3120		3050	
2979	2970		2960	v (C-H)
2948	2938			
2889	2880		2900	
2848	2839		2850	bandes de combinaisons
2811	2800		2800	
2765	2760			
		2360	2390	v (B-H)
		2270	2295	
		2215	2220	
1604	1628		1610	δ (N-H ₂)
1460	1460		1480	
1449	1446		1430	
	1425			δ (CH ₃)
1320	1340		1340	
1244	1246		1260	
1207	1205		1220	δ s (NH ₂) vibration du squelette ρ (CH ₃)
1145	1148			
		1115	1115	
1061				δ (BH ₂) ρ (CH ₃)
1014	1010		1015	

TABLEAU XIV (suite)

$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Liquide	$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Solide	BH_4^-	$\text{Li BH}_4 \cdot \text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Solide	Attributions
960	972		930	vibration du squelette
945				
805	805		812	vibration du squelette

Il ressort de l'examen de ce tableau que, comme dans le cas des hydrazinates $\text{Li BH}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$, le spectre d'absorption Infra-Rouge du N-N diméthylhydrazinate provient de la superposition des bandes de l'ion borohydrure et de celles de la N-N diméthylhydrazine.

En effet, la présence de l'ion BH_4^- non dégradé se manifeste par des absorptions intenses, d'une part entre 2400 et 2200 cm^{-1} sous forme de triplet et d'autre part à 1115 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence et de déformations B-H.

Les bandes observées dans le domaine 3200-3000 cm^{-1} , à 1610 et 1340 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations N-H dans $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$. Ces fréquences sont par ailleurs très voisines de celles déjà citées pour l'hydrazine (3300-3200 cm^{-1} , 1620 et 1320 cm^{-1}).

Le nombre important de bandes d'absorption dans le spectre du N-N diméthylhydrazinate du borohydrure de lithium provient en grande partie de la présence des deux groupements CH_3 . En effet, sur les 30 vibrations fondamentales de $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$, 18 proviennent de ces radicaux. Les zones d'absorption se situent vers 3000-2700 cm^{-1} pour les vibrations de valence, entre 1500 et 1400 cm^{-1} pour les déformations et entre 1250 et 1000 pour les vibrations de balancement.

Il reste enfin, les liaisons C-N et N-N qui forment le squelette et qui vibrent selon les travaux de DURIG et W.C. HARRIS (89) vers 1240, 972 et 805 cm^{-1} .

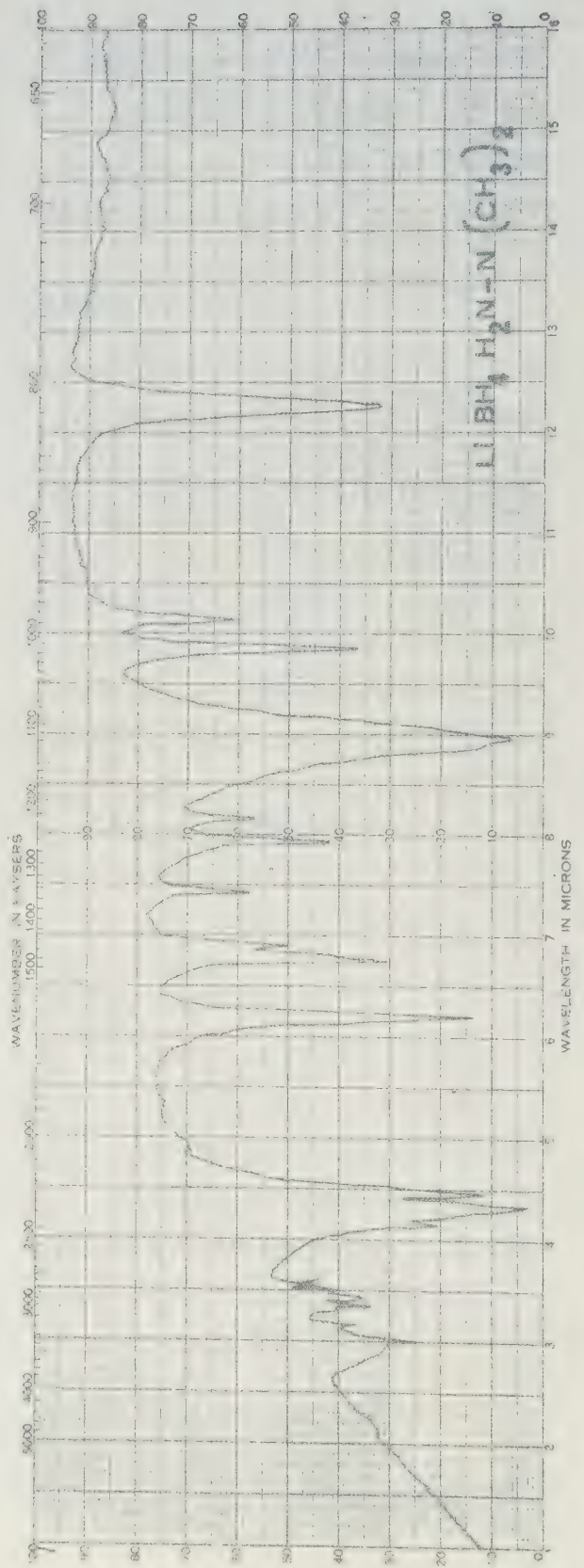
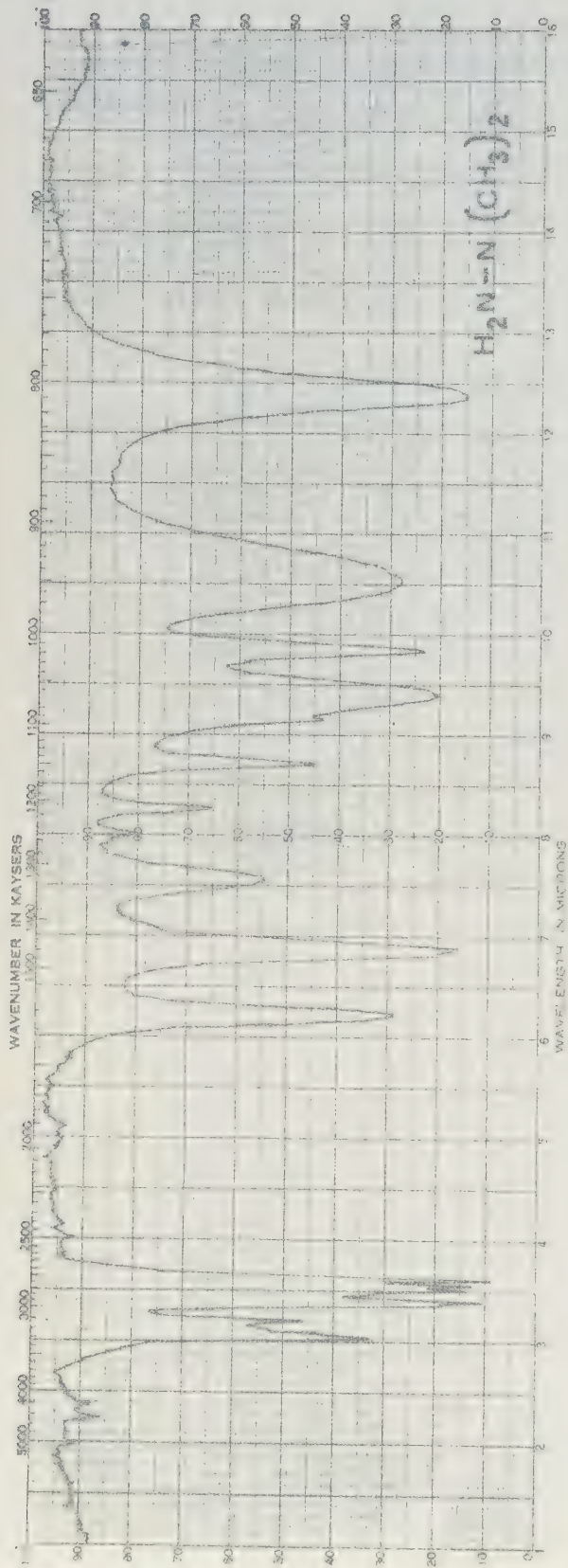


FIGURE 22

La superposition des bandes de l'ion BH_4^- et de celles de la N-N diméthylhydrazine dans le spectre du diméthylhydrazinate laisse donc également supposer, dans ce cas, une structure ionique pour le composé synthétisé et une liaison de type électrostatique entre Li^+ et $\text{H}_2\text{N-N}(\text{CH}_3)_2$.

VI.2.2. Hydrazinates du borohydrure d'aluminium

Les spectres d'absorption Infra-rouge des composés d'addition formés par action de N_2H_4 sur $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ et de formules respectives $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4 \text{N}_2\text{H}_4$ et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 1,1 \text{N}_2\text{H}_4$ sont représentés sur la figure 23 et les principales bandes observées sont consignées dans le tableau XV ci-après.

TABEAU XV

$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4 \text{N}_2\text{H}_4$	Attributions	$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 1,1 \text{N}_2\text{H}_4$	Attributions
3300	-v (N-H)	3240	-v (N-H)
3200		3140	
2380		2520	
2300		2450	
2240	-v (B-H)	2300	v (B-H) dans BH_4^-
1600	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	2150	B-H...Al
1420	"	1585	$\delta_{\text{as}} \text{NH}_2$
1320	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	1450	B-H...Al
1170	$\delta(\text{BH}_2)$	1280	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
1125		1220	$\delta(\text{BH}_2)$ dans le plan
980		1150	
920	v (N-N)	1030	
		990	$\delta(\text{BH}_2)$ hors du plan
		950	N-N
		910	

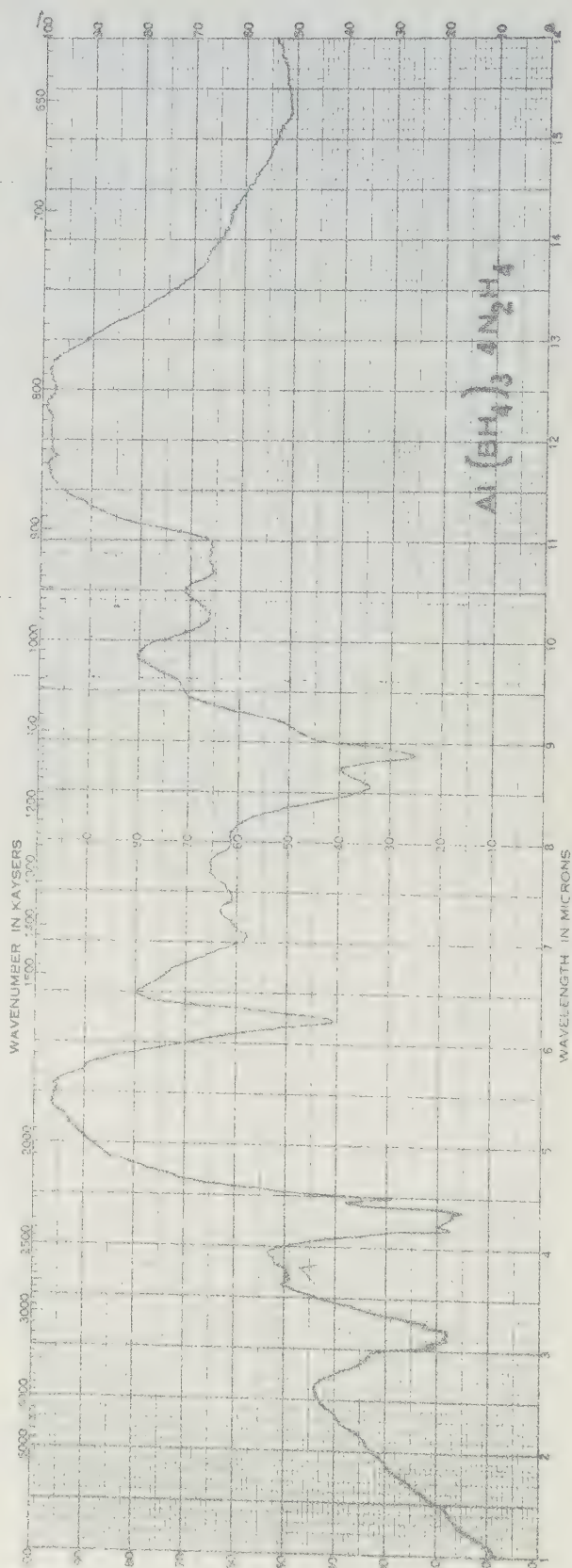
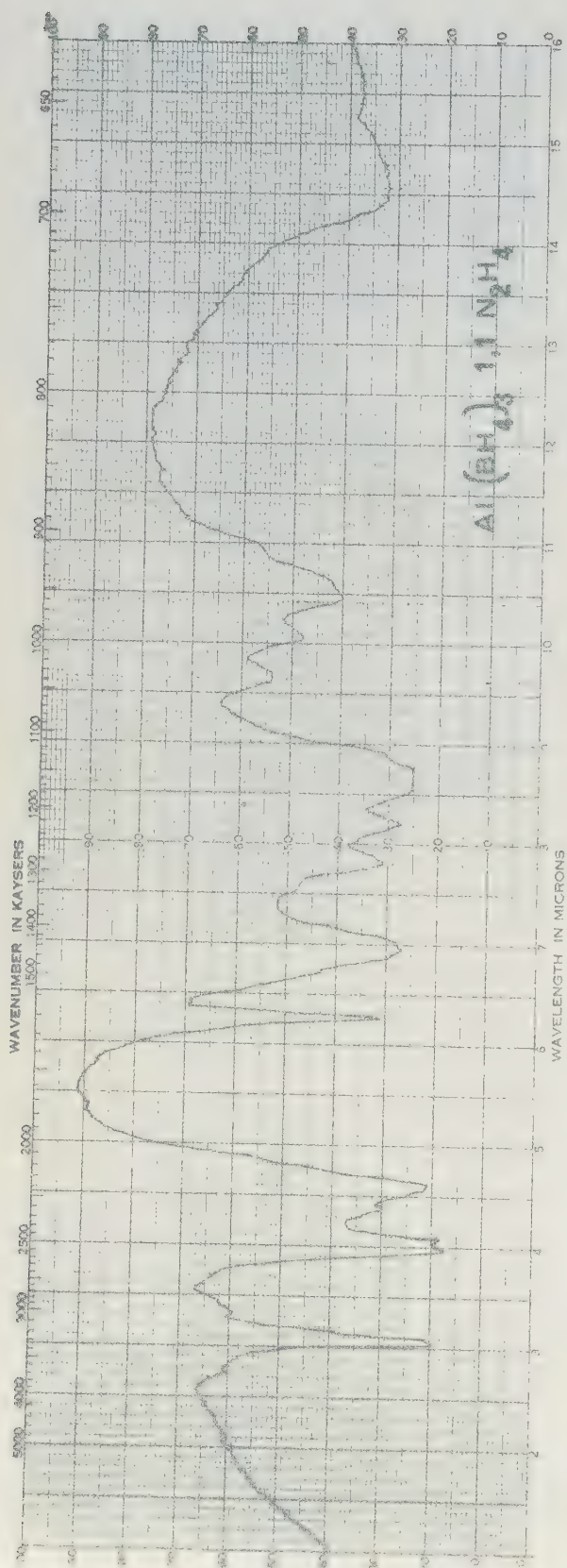


FIGURE 23

Comme dans le cas des hydrazinates du borohydrure de lithium précédemment étudiés, les liaisons N-H de l'hydrazine se manifestent par des absorptions dans le domaine $3300-3100\text{ cm}^{-1}$, vers 1600 et 1300 cm^{-1} (1340 pour le tétrahydrazinate et 1280 pour le monohydrazinate) correspondant aux vibrations antisymétriques et symétriques de valence et de déformation.

Toutefois la différence essentielle entre les spectres de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{N}_2\text{H}_4$ et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 1,1\text{N}_2\text{H}_4$ réside dans la position des bandes d'absorption B-H et dans l'existence ou l'absence de ponts hydrogène B-H...Al. En effet dans le tétrahydrazinate des bandes intenses apparaissent dans le domaine $2380-2240\text{ cm}^{-1}$ alors que dans le monohydrazinate ce phénomène a lieu vers 2450 cm^{-1} . De plus, dans ce dernier cas, le pic à 2140 cm^{-1} indique la présence de liaisons B-H...Al. Afin d'approfondir ces constatations et de proposer une structure pour chacun des hydrazinates synthétisés, il est nécessaire de se référer aux données Infra-Rouge, rapportées au début de ce chapitre et concernant le diborane et les borohydrures d'aluminium et de sodium.

Il est montré en effet que dans de tels composés plus le caractère ionique augmente plus la géométrie du groupement BH_4 devient symétrique. Dans le cas contraire, la substitution de ponts hydrogène B-H...M aux liaisons B-H entraîne une dégénérescence de l'ion BH_4^- . Ce phénomène se traduit en Infra-Rouge par l'obtention, dans le premier cas d'une zone d'absorption relativement étroite entre 2380 et 2240 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence B-H dans l'ion BH_4^- alors que dans le second cas (composé covalent), il apparaît deux groupes de bandes qui s'écartent de part et d'autre de la valeur 2300 cm^{-1} au fur et à mesure que le caractère covalent augmente. Simultanément, il apparaît une absorption intense vers 1400 cm^{-1} pour B_2H_6 . Les déformations BH_2 situés vers 1120 cm^{-1} ne subissent par contre aucun déplacement sensible.

Ces considérations permettent alors de tirer les conclusions suivantes :

- Dans le tétrahydrazinate, le domaine relativement étroit d'absorption vers 2300 cm^{-1} et l'existence d'une bande à 1125 cm^{-1} , correspondant aux vibrations B-H de valence et de déformation, montrent que le composé se comporte essentiellement comme un dérivé de l'ion BH_4^- .

- Par contre, dans le monohydrazinate, les valeurs de fréquences B-H (2520 et 2450 cm^{-1}) et la présence de ponts hydrogène matérialisés par des bandes à 2140 et 1430 cm^{-1} indiquent que ce solide est de caractère plutôt covalent. Toutefois, par comparaison avec le spectre du borohydrure d'aluminium, il ressort que les vibrations de valence B-H et les ponts hydrogène (vers 1400) dans l'hydrazinate apparaissent à des fréquences légèrement plus basses que dans $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ($\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$: 2520 , 2450 et 1440 cm^{-1} , $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$: 2559 , 2493 et 1480 cm^{-1}) alors que dans le domaine voisin de 2100 cm^{-1} , le déplacement se manifeste en sens inverse (2150 pour $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ et 2100 pour $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$). Ces constatations tendent à montrer que dans le monohydrazinate qui est essentiellement covalent la participation d'une forme partiellement dissociée est un peu plus importante que dans $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$.

Structure des hydrazinates synthétisés

Lors de l'attribution des bandes observées dans les spectres des différents hydrazinates synthétisés au cours de ce travail, il a été montré qu'à l'exception du monohydrazinate du borohydrure d'aluminium, ces solides présentaient un caractère ionique marqué provenant de l'existence dans leur structure de l'ion BH_4^- . Ceci explique la moindre réactivité de ces composés, comparée à celle de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$. L'hydrazine serait alors liée au cation métallique par liaison de type électrostatique et le fait qu'il n'ait pas été possible de fixer deux molécules de diméthylhydrazine au borohydrure de lithium proviendrait de l'encombrement stérique provoqué par la présence de groupement CH_3 excédentaires par rapport à l'hydrazine.

Pour le monohydrazinate $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ dans lequel le caractère ionique est très peu important, la structure est très voisine de celle du borohydrure d'aluminium avec, toutefois, une

participation de la forme partiellement dissociée, légèrement plus marquée que dans ce dernier.

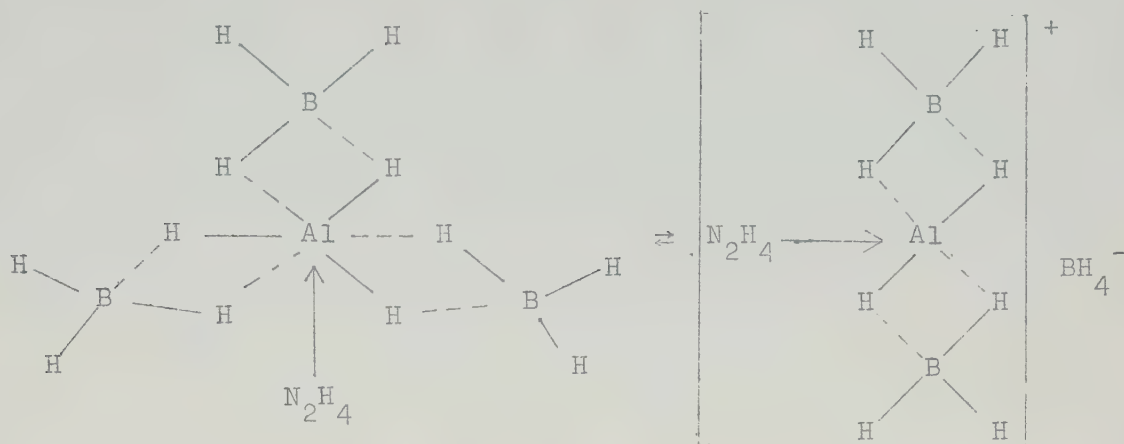


FIGURE 24

Dans cette molécule également, l'hydrazine serait liée à l'atome d'aluminium, mais il n'a pas été possible de détecter la présence de la liaison de coordinence $Al \leftarrow N$ avec l'appareil utilisé celle-ci absorbant en effet dans un domaine voisin de 400 cm^{-1} .

RESUME ET CONCLUSIONS

Le travail rapporté dans le présent mémoire avait pour objet la préparation et l'étude de composés d'addition entre les borohydrures de lithium ou d'aluminium et des bases azotées telles que l'hydrazine ou la diméthylhydrazine.

A cause de la très grande réactivité de ces composés vis-à-vis de l'oxygène et de la vapeur d'eau, l'utilisation d'appareillages et de techniques particulières permettant d'opérer à l'abri de l'air s'est avérée indispensable.

Dans un premier temps, il a été procédé, afin de déterminer la composition des produits synthétisés, à la mise au point de méthodes analytiques permettant de doser l'ensemble des éléments présents à savoir l'hydrogène, le bore, le lithium ou l'aluminium et l'hydrazine ou la N-N diméthylhydrazine. Des essais effectués sur des solutions témoins ont montré que ces méthodes conduisaient aux résultats avec une erreur en général inférieure à 1 %.

La préparation d'hydrazinates du borohydrure de lithium a ensuite été effectuée. Le procédé consistant à faire réagir l'hydrazine liquide sur l'éthérate du borohydrure de lithium dissous dans l'éther, donne lieu suivant les conditions opératoires à la formation du mono- et du dihydrazinate $\text{Li BH}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ ou $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$, alors que la N-N diméthylhydrazine ne conduit, selon le même processus, qu'à un seul dérivé le monodiméthylhydrazinate $\text{Li BH}_4 \cdot \text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Ces composés sont des solides, cristallisés, qui bien que très hygroscopiques sont manipulables à l'air sans danger. Lors de l'étude de leur stabilité sous vide, il a été mis en évidence que ceux-ci présentaient des tensions de dissociation et que par conséquent, ils n'étaient stables qu'à la condition de maintenir au-dessus d'eux une pression minimale d'hydrazine (ou de diméthylhydrazine). A 30°C et 50°C, nous avons montré que cette pression était

respectivement égale à 2.10^{-2} et $1,2.10^{-1}$ torr pour le dihydrazinate $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$. L'enthalpie correspondant à la dissociation de ce dernier en monohydrazinate par perte d'hydrazine est, dans ce domaine de températures, voisine de 17 Kcal/mole.

Enfin, en présence d'hydrazine, la N-N diméthylhydrazine peut être déplacée de son composé d'addition avec le borohydrure de lithium pour conduire à la formation soit du mono- soit du dihydrazinate $\text{Li BH}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ ou $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$.

En ce qui concerne le borohydrure d'aluminium, nous avons constaté qu'au sein d'un solvant inerte tel que l'isopentane, l'hydrazine réagit pour former selon les conditions opératoires, le mono- ou le tétrahydrazinate $\text{Al (BH}_4)_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ ou $\text{Al (BH}_4)_3 \cdot 4 \text{N}_2\text{H}_4$. Un mécanisme réactionnel a de plus été proposé faisant intervenir la formation préalable du composé le plus condensé en hydrazine, à savoir $\text{Al (BH}_4)_3 \cdot 4 \text{N}_2\text{H}_4$, celui-ci pouvant ensuite réagir réversiblement sur le borohydrure d'aluminium en excès pour donner naissance au monohydrazinate $\text{Al (BH}_4)_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$.

Très réactifs ces derniers composés s'enflamment spontanément au contact de l'eau liquide et évoluent lentement à la température ambiante par perte d'hydrogène. De plus le caractère réducteur très marqué du monohydrazinate a été mis en évidence lors de l'étude thermogravimétrique en présence d'oxygène sec.

En dernier lieu, nous avons procédé à l'analyse par spectrophotométrie d'absorption Infra-Rouge, des différents composés synthétisés au cours de ce travail. Il est alors ressorti des différents spectres obtenus que les hydrazinates (ou diméthylhydrazinate) du borohydrure de lithium sont des corps essentiellement ioniques du type $[\text{Li Mn}]^+ \text{BH}_4^-$ ($n = 1$ ou 2 quand $\text{M} = \text{N}_2\text{H}_4$ et $n = 1$ quand $\text{M} = (\text{CH}_3)_2 \text{N-NH}_2$). Il semble que le tétrahydrazinate du borohydrure d'aluminium puisse également être représenté par une formule de même type $[\text{Al (N}_2\text{H}_4)_4]^{+++} 3 \text{BH}_4^-$. Au contraire la molécule du monohydrazinate du borohydrure d'aluminium dans laquelle subsistent les ponts hydrogène Al -H...B , possède une structure voisine de celle du borohydrure d'aluminium $\text{Al (BH}_4)_3$ avec, vraisemblablement une liaison de coordinence $\text{N} \rightarrow \text{Al}$ entre l'hydrazine et l'aluminium.

(1) P. HAGENMULLER

"Les Propergols" Paris Gauthier-Villars 1966

R.T. HOLZMANN

"Chemical Rockets" M. Dekker New York and London 1969

(2) J.A. BROWN et H. BERKELEY

U.S. Pat. 3 166 376 (19 janvier 1965)

U.S. Pat. 3 166 377 (19 janvier 1965)

H.S. UCHIDA, M. et G. HEFFERAN

U.S. Pat. 3 119 652 (28 janvier 1964)

(3) H.I. SCHLESINGER, SANDERSON et BURG

J. Am. Chem. Soc. 61, 536, 1939

J. Am. Chem. Soc. 62, 3 421, 1940

(4) H.I. SCHLESINGER et BURG

J. Am. Chem. Soc. 62, 3 425, 1940

H.I. SCHLESINGER et BROWN

J. Am. Chem. Soc. 62, 3 429, 1940

H.I. SCHLESINGER, BROWN et SCHAEFFER

J. Am. Chem. Soc. 65, 1786, 1943

(5) H.I. SCHLESINGER

Univ. of Chicago Navy Contract N173s 9820 Rapport final
1944-45

(6) H.I. SCHLESINGER, H.C. BROWN et A.E.F. FINHOLT

J. Am. Chem. Soc. 75, 205, 1953

(7) M.D. BANUS, T.R.P. GIBB Jr.

U.S. Pat. 2 542 746 (Feb. 20, 1951)

(8) M.D. BANUS, H.W. LAMBE et F.R.W. INIAEZYK

Brit. Pat. 877 510 (Feb. 4, 1959)

(9) T.R.P. GIBB Jr.

U.S. Pat. 2 615 788 (Oct. 28, 1952)

(10) H.I. SCHLESINGER et H.C. BROWN

U.S. Pat. 2 494 968 (Jan. 7, 1950)

(11) H.I. SCHLESINGER et H.C. BROWN

U.S. Pat. 2 534 533 (Dec. 19, 1950)

(12) J. GOUBEAU et R. BERGMANN

Z. Anorg. Allg. Chem. 263, 68, 1950

(13) G. WITTIG et P. HORNBERGER

Z. Naturforsch. 6b, 225, 1951

- (14) W.H. SCHECHTER, C.B. JACKSON et R.M. ADAMS
"Boronhydrides and related compounds" Callery Chemical
Co. May 1954
- (15) W.V. HOUGH et L.J. EDWARDS
Adv. Chem. Ser. 32, 184, 1961
- (16) G.D. BARBARAS, C. DILLARD, A.E. FINHOLT, T. WARTIK, K.E. WILZBACH
and H.I. SCHLESINGER
J. Am. Chem. Soc. 73, 4585, 1951.
- (17) H.I. SCHLESINGER
Univ. of Chicago Navy Contract N173s 9820 Rapport final
1946-1947
- (18) H.I. SCHLESINGER et H.C. BROWN
J. Am. Chem. Soc. 75, 186, 1953
- (19) H.I. SCHLESINGER et H.C. BROWN et E.K. HYDE
J. Am. Chem. Soc. 75, 209, 1953
- (20) H.I. SCHLESINGER et H.C. BROWN
U.S. Pat. 2 599 203, 1952
- (21) D.E. STOCK
"Hydrides of boron and Silicon" Cornell Univ. Press.
N.Y. 1933
- (22) W.N. LIPSCOMB
"Boron Hydrides" W.A. Benjamin. Inc. N.Y. 1963
- (23) OSTROFF et SANDERSON
J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 230, 1957
- (24) Office of Naval Research N7 onr-329 T.O. 3 and onr-630 (00)
Rapport final (nov. 1, 1952).
- (25) A. KHURI
Dissertation Abstr. 21, 55, 1960
- (26) H.C. BROWN, E.J. MEAD and C.J. SHOAF
J.A.C.S. 78, 3613 (1956)
- (27) "Sodium Borohydride as a reducing Agent in organic chemistry"
Callery chemical co. Callery Penna
- (28) N.C. GAYLORD
J. Chem. Ed. 34, 367, 1957
- (29) H. NOTH
Angew. Chem. 73, 371, 1961
- (30) M.N. RENCK
"Selective Reductions of organic compounds with complex
Metal Hydrides" Metal hydride, Inc. Beverly Mass.

- (31) E. SCHENKER
Angew. Chem. 73, 81, 1961
- (32) Office of Naval Research London, Tech. Rept. ONRL 52-52 (May 16, 1952)
- (33) H.I. SCHLESINGER et H.C. BROWN
U.S. Pat. 2 545 633 (Mars 20, 1951)
- (34) W. DAVIS, L. MASON and G. STEGMANN
J. Am. Chem. Soc. 71, 2775, 1949
- (35) N.C. HALLET and H. JOHNSTON
J.A.C.S. 75, 1946, 1957
- (36) G.W. SCHAEFFER, T.L. KOLSKI et D.L. EKSTEDT
J.A.C.S. 79, 5912, 1957
- (37) THADDEUS, L. KOLSKI and G. SCHAEFFER
J. Phys. Chem. 64, 1696, 1960
- (38) J. BURNS and G.W. SCHAEFFER
J. Phys. Chem. 62, 380, 1958
- (39) Technical Bulletin 402 C
- (40) J.R. ELLIATT, W.L. ROTH, G.F. ROEDEL et E.M. BOLDE BUCK
J.A.C.S. 74, 5211, 1952
- (41) SCHAEFFER and HUNT
Abstracts of Papers 135th ACS Meeting Boston Mass. Apr 1959 p.28W
- (42) E.A. SULLIVAN and S. JOHNSON
J. Phys. Chem. 63, 223, 1959
- (43) F.C. GUNDERLOY
Jr. Menlo PARK (Esso Research and Engenering Company)
3 375 086 (26 mars 1968)
- (44) Contrat D.R.M.E. 67-34-074 Rapport final 1967-1968
- (45) J.B. HINKAMP
U.S. Pat. 2 657 975 (1953)
- (46) J.B. HINKAMP et V.F. HNIZDAV
Ind. Eng. Chem. 47, 1560, 1955
- (47) J.B. HINKAMP
U.S. Pat. 2 854 312 (1958)
- (48) W.H. SCHECHTER
U.S. Pat. 2 913 306 (17 nov. 1959)
- (49) J.C. FAUROUX et S.J. TEICHNER
Bull. Soc. Chim. 9, 3 014, 1966

- (50) J.C. FAUROUX et S.J. TEICHNER
Br. C.N.R.S. N 850 32 (25 nov 1966)
- (51) S.H. BAUER
J. Am. Chem. Soc. 72, 622, 1950
- (52) R.M. RULON et L.S. HASON
J. Am. Chem. Soc. 73, 5491, 1951
- (53) P.H. BIRD et M.G.H. WALLBRIDGE
J. Chem. Soc. (London) 3528, 1964
- (54) Über das Verhalten von Aluminium boranat und Verwandten Stoffe
gegenüber neutralen und anionischen Donatoren. Dissertation
Univ. München 1958.
- (55) L. TAYLOR
Reaction of aluminium borohydride with ammonia O.T.S.
Report A.D. 256 887. Zit. Chem. Abstr. 58, 7599, 1963
- (56) J.C. FAUROUX et S.J. TEICHNER
Bull. Soc. Chim. 11, 4052, 1967
- (57) J.C. FAUROUX et S.J. TEICHNER
Bull. Soc. Chim. 1, 74, 1968
- (58) P.H. BIRD et M.G.H. WALLBRIDGE
J. Chem. Soc. (A), 664, 1967
- (59) General Electric Company Quaterly Progress Report N4 Contract
N.A.F. 33 (616) 6632
- (60) E. FISCHER
Ber. 8, 589, 1875
- (61) D. SCHAWACHOW
J. Russ. Phys. Chem. Soc. 34, 227, 1902
- (62) BARBER et WRAGG
B.P. 2, 7, 900, 1946
- (63) F. FEHER et J. CREMER
Z. Anorg. Allg. Chem. 293, 343, 1958
- (64) F. FEHER, J. CREMER et W.T. TROMM
Z. Anorg. Allg. Chem. 287, 175, 1956
- (65) R.A. PENNEMANN et L.F. AUDRIETH
J. Am. Chem. Soc. 71, 1644, 1949.
- (66) H. BOCK et G. RUDOLPH
Z. Anorg. Allg. Chem. 311, 117, 1961

- (67) G. PANNETIER et R. HARTOULARI
Bull. Soc. Chim. 911, 1956
G. PANNETIER et R. HARTOULARI
Bull. Soc. Chim. 941, 1954.
- (68) GIGUERE et SCHOMAKER
J. Am. Chem. Soc. 65, 2025, 1943
- (69) PENNEY et SUTHERLAND
Trans. Farad. Soc. 30, 898, 1934
J. Chem. Phys. 2, 492, 1934
- (70) FRESSENIUS et KARWEIL
J. Physic. Chem. 44, B, 1, 1939
- (71) GILBERT, CORRUCINI et HUGHES
J. Am. Chem. Soc. 61, 2639, 1939
- (72) C. FRANK et J. GUNDERLOY
U.S. Pat. 3 159 451 (1er déc. 1964)
M.J. STEINDLER et H.J. SCHLESINGER
J. Am. Chem. Soc. 75, 756, 1953
H.J. EMELEUS et F.G.A. STONE
J. Chem. Soc. 840, 1951
J. GOUBEAU et E. RICKER
Z. Anorg. Allg. Chem. 310, 123, 1961.
- (73) G.A. EGORENKO et D.S. STASINEVITCH
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 164, 809, 1965
- (74) L.H. DIAMOND and F. AUDRIETH
J. Am. Chem. Soc. 77, 3131, 1955.
H.H. SISLER, H.S. ANUJA et H.L. SMITH
J. Org. Chem. 26, 1819 (1961)
- (75) L.A. CARPINO
J. Am. Chem. Soc. 82, 3133, 1960
- (76) C. BELINSKY, G. FRANCAIS et F.X. KERALY
Compte-rendu 259 (121) 3737, 1964
- (77) R.A. FLEMMING
U.S. Pat. 2 992 061 (11 juillet 1961)
- (78) U.I. MIKHEEVA et E.I. FEDNEEVA
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 101, 99, 1955
- (79) S.R. COOPER et J.B. MORRIS
Anal. Chem. 24, 1360, 1952

- (80) L.F. AUDRIETH et Coll.
" The chemistry of hydrazine" University of Illinois 1943
- (81) R.A. PENNEMANN et L.F. AUDRIETH
Anal. Chem. 20, 1058, 1948
- (82) BARLOT et MARSAULE
XXVIIeme congrès de Chimie Industrielle Madrid 1955
- (83) J.C. FAUROUX
Bull. Soc. Chim. 2, 3322, 1967
- (84) SCHULTZ et R.W. PARRY
J. Am. Chem. Soc. 80, 4, 1958
- (85) G. HOFFMANN et D.G. SHAKEEN
9, 63, 1965
- (86) R.W. PARRY, P.R. GIRARDOT
J. Am. Chem. Soc. 80, 1,1, 1958
- (87) W.C. PRICE
J. Chem. Phys. 17, 11, 1044, 1949
- (88) P.A. GIGUERE and J.D. LIU
J. Chem. Phys. 20, 1, 136, 1952
- KRIYICH
Compt. rend. Acad. Sci. URSS 23,361(1939)
J. Phys. Chem. 15, 739 (1941)
- FRESENIUS and J. KARL
Z. Physik. Chem. (B) 44, 1, 1939
- SCOTT
J. Am. Chem. Soc. 71, 2293 (1949)
- (89) J.R. DURRIG et W.C. HARRIS
J. Am. Chem. Soc. 51, 10, 4457, 1969
- (90) E.H. COKER et B.H. CAMPBELL
Proc. S.D. Acad. Sc. XLIV, 128, 1965

TABLE DES MATIERES

	Pages
III.1.1.1. Borohydrure de lithium	35
III.1.1.2. Borohydrure d'aluminium	35
III.1.2. Dosage de l'hydrazine et de N-N diméthyl- hydrazine	36
III.1.2.1. Hydrazine	36
III.1.2.2. N-N diméthylhydrazine	38
III.1.2.3. Analyse de combinaisons azotées des hydrures de bore	38
III.2. Résultats analytiques expérimentaux	39
III.2.1. Analyse des composés d'addition entre le borohydrure de lithium et l'hydrazine ou la N-N diméthylhydrazine	39
III.2.1.1. Dosage de l'hydrogène actif	40
III.2.1.2. Analyse du mélange Li OH , $\text{H}_3 \text{BO}_3$, N_2H_4 en solution aqueuse	40
III.2.1.3. Analyse du mélange Li OH , $\text{H}_3 \text{BO}_3$, $(\text{CH}_3)_2 \text{N-NH}_2$	44
III.2.2. Analyse des Hydrazinates du borohydrure d'aluminium	46
III.2.2.1. Dosage de l'hydrogène	48
III.2.2.2. Dosage de l'aluminium, du bore et de l'hydrazine	48
CHAPITRE IV. PREPARATION ET PROPRIETES DES HYDRAZINATES ET N-N DIMETHYLHYDRAZINATE DU BOROHYDRURE DE LITHIUM	53
IV.1. Préparation et propriétés des hydrazinates $\text{Li BH}_4 \times \text{N}_2\text{H}_4$	55
IV.1.1. Préparation et analyse	55
IV.1.2. Propriétés des hydrazinates du borohy- drure de lithium	58
IV.1.2.1. Propriétés physiques et réactivité	59
IV.1.2.2. Stabilité et pressions de disso- ciation	59
IV.1.2.2.1. Etude préliminaire	59
IV.1.2.2.2. Mesure des tensions de dissociation	64

	Pages
IV.2. Préparation et propriétés du diméthylhydrazinate	
$\text{Li BH}_4 \text{ H}_2\text{N-N}(\text{CH}_3)_2$	73
IV.2.1. Préparation et analyse	73
IV.2.2. Propriétés du monodiméthylhydrazinate	
du borohydrure de lithium	74
IV.2.2.1. Propriétés physiques et réactivité	74
IV.2.2.2. Etude thermogravimétrique	76
IV.3. Action de l'hydrazine sur le N-N diméthylhydrazinate du borohydrure de lithium	76
 CHAPITRE V. PREPARATIONS ET PROPRIETES DES HYDRAZINATES DU BOROHYDRURE D'ALUMINIUM	 79
V.1. Préparations des hydrazinates	81
V.1.1. Etude préliminaire	81
V.1.2. Etude de la réaction $\text{N}_2\text{H}_4 - \text{Al}(\text{BH}_4)_3$	83
V.1.2.1. Appareillage et mode opératoire	83
V.1.2.2. Examen des résultats	83
V.2. Propriétés	87
V.2.1. Propriétés physiques et réactivité	87
V.2.2. Stabilité	88
V.2.2.1. Etude du tétrahydrazinate	88
V.2.2.2. Etude de composés peu condensés en hydrazine	90
V.2.2.3. Analyse thermogravimétrique de l'hexahydrazinate	90
 CHAPITRE VI. ETUDE PAR ABSORPTION INFRA-ROUGE DES HYDRAZINATES SYNTHETISES	 93
VI.1. Données bibliographiques	95
VI.1.1. Hydrures de bore	95
VI.1.2. Hydrazine et N-N diméthylhydrazine	97
VI.1.2.1. N-N diméthylhydrazine	97
VI.2. Spectres d'absorption Infra-Rouge des hydrazinates synthétisés	98
VI.2.1. Borohydrure de lithium	98
VI.2.1.1. Hydrazinates $\text{Li BH}_4 \text{ N}_2\text{H}_4$ et $\text{Li BH}_4 \cdot 2 \text{ N}_2\text{H}_4$	98

VI.2.1.2. N-N diméthylhydrazinate Li BH ₄ H ₂ N-N (CH ₃) ₂	102
VI.2.2. Hydrazinates du borohydrure d'aluminium	105
RESUME ET CONCLUSIONS	111
BIBLIOGRAPHIE	113
TABLE DES MATIERES	119

Vu :

es Membres du Jury,

Heich
Boquet
Duffet
Hagenmuller
Eyraud

MM. TEICHNER
BOUSQUET
DUFFET
HAGENMULLER
EYRAUD

Vu :

Le Directeur de l'UER de Chimie-Biochimie

Hagenmuller

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 1er avril 1971

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

10
J. Boidin

J. BOIDIN

